

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Encyklopaedie der Naturwissenschaften**

Elektricität und Magnetismus

**Winkelman, Adolph August**

**1893**

Elektrisches Leitungsvermögen von elektrolytisch leitenden Körpern

Ausschlag bei 0·08 Bunsen	Ausschlag bei 1 Bunsen		
	berechnet	beobachtet	Differenz
— 45 Sek.	— 630 Sek.	+ 366 Sek.	+ 996 Sek.
— 74 „	— 1036 „	+ 163 „	+ 1199 „
— 54 „	— 756 „	+ 325 „	+ 1080 „
— 89 „	— 1246 „	— 89 „	+ 1160 „

Der zu jeder Stromstärke gehörige Widerstand stellt sich schon in weniger als  $\frac{1}{500}$  Sekunden her, konnte also nicht durch sekundäre Wärmewirkungen verursacht sein.

### V. Elektrische Leitungsfähigkeit von metallischen Krystallen.

Ueber die Leitungsfähigkeit von metallisch leitenden Krystallen liegen noch wenig Angaben vor, MATTEUCCI<sup>1)</sup> hatte den Widerstand von Wismuth senkrecht zur Basis (0001)  $w_c$  und parallel der Basis  $w_a$  gemessen und gefunden

$$\frac{w_a}{w_c} = 1.6.$$

BÄCKSTRÖM<sup>2)</sup> hat Stäbe aus Eisenglanz untersucht, die nach verschiedenen Richtungen geschnitten waren und gefunden, dass parallel der Hauptaxe und den beiden Nebenaxen die Widerstände sich wie

$$68.59 : 35.40 : 35.44$$

verhielten.

Bei verschiedenen Temperaturen ergab sich das Verhältniss der Widerstände  $w_c$  in der Hauptaxe und  $w_a$  parallel dazu zu<sup>3)</sup>

$t = 0^\circ$	$17^\circ$	$100^\circ$	$236.7^\circ$
$\frac{w_c}{w_a} = 1.98$	1.96	1.81	1.55.

Die Widerstände nehmen mit wachsender Temperatur ab. Weitere Untersuchungen über elektrolytisch leitende Krystalle s. in dem Abschnitt »Leitungsvermögen elektrolytisch leitender Körper«.

GRAETZ

## Elektrisches Leitungsvermögen von elektrolytisch leitenden Körpern.

### A. Leitungsfähigkeit der Lösungen.

#### I. Allgemeines.

##### 1) Vorbemerkung.

Die Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser und anderen Flüssigkeiten leiten den elektrischen Strom verhältnissmässig gut, während Wasser und andere Lösungsmittel selbst sehr schlechte Leiter sind. Reines Wasser leitet den Strom sehr schlecht und um so schlechter, je reiner er ist. Durch sorgfältige Destillation in Platingefässen über übermangansaurem Kali, Aetzkali, saurem schwefel-

<sup>1)</sup> MATTEUCCI, Compt. rend. 40, pag. 541. 1855; 42, pag. 1133. 1856.

<sup>2)</sup> BÄCKSTRÖM, Oefvers. k. Vet. Akad. Handlinger 1887, pag. 343.

<sup>3)</sup> BÄCKSTRÖM, ebenda 1888, No. 8, pag. 533.

saurem Kali, gelang es KOHLRAUSCH<sup>1)</sup>, reines Wasser herzustellen, dessen Leitungsfähigkeit

$$\kappa = 72 \cdot 10^{-12}.$$

Noch viel geringere Leitungsfähigkeit ergab Wasser, welcher im Vacuum destillirt war. Für dieses fand KOHLRAUSCH<sup>2)</sup>

$$\kappa = 25 \cdot 10^{-12}.$$

Nicht leitende einfache Flüssigkeiten nach HITTORF<sup>3)</sup>.

Wasser, schweflige Säure, Kohlensäure, Essigsäure, geschmolzene Borsäure, Chromsäure, wasserfreie Schwefelsäure, Chromoxychlorid, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn, Alkohole, Aether, fette und ätherische Oele.

Mischt man dagegen z. B. Wasser mit Essigsäure, oder Alkohol mit Terpentinöl oder Chlorwasserstoff mit Wasser, so tritt eine weit grössere, oft sehr bedeutende Leitungsfähigkeit ein. Aus derartigen Beobachtungen hat F. KOHLRAUSCH<sup>4)</sup> den Schluss gezogen, der in sehr vielen Fällen als sehr berechtigt sich ergeben hat, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Elektrolyte erst durch die Mischung gut leitend werden. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass durch die Mischung oder Lösung Dissociation der Moleküle in ihre Ionen eintritt, durch welche erst die Leitungsfähigkeit verursacht wird. Dieselbe Wirkung, wie die Lösung und Mischung, hat, insbesondere bei Salzen, die Temperaturerhöhung, so dass auch einfache, nicht gemischte Körper, bei höheren Temperaturen gute elektrolytische Leiter werden.

2) Literatur. Die ausführlichsten Versuche über die Leitungsfähigkeit von Lösungen sind von F. KOHLRAUSCH zum Theil in Verbindung mit GROTRIAN und von seinen Schülern ausgeführt worden und zwar nach der Methode der Wechselströme. Frühere Beobachtungen rühren her von<sup>5)</sup>:

POUILLET, Compt. rend. 4, pag. 785. 1837.

LENZ, POGG. Ann. 44, pag. 349. 1831.

HANKEL, POGG. Ann. 69, pag. 255. 1841.

E. BECQUEREL, Ann. de chim. et phys. (3) 17, pag. 267. 1846.

HORSFORD, POGG. Ann. 70, pag. 238. 1847.

G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 225. 1851.

W. SCHMIDT, POGG. Ann. 107, pag. 553. 1859.

BECKER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 73, pag. 1. 1850; 75, pag. 94. 1851.

LENZ u. SAWELJEW, ERMANN'S Archiv 15, pag. 58. 1856.

BEETZ, POGG. Ann. 117, pag. 1. 1862.

PAALZOW, POGG. Ann. 136, pag. 489. 1869.

GUTHRIE u. BOYS, Phil. Mag. (5) 10, pag. 328. 1880.

Von den Arbeiten von F. KOHLRAUSCH und seinen Mitarbeitern, Schülern und Nachfolgern sowie von gleichzeitigen Autoren sei hier zunächst eine ziemlich vollständige Zusammenstellung gegeben.

1) KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT, POGG. Ann. 138, pag. 280. 1869. Enthält die Methode der Wechselströme, Prüfung des OHM'schen Gesetzes für Elektrolyte und die Leitungsfähigkeit der verdünnten Schwefelsäure in 10 Concentrationsgraden.

2) GROTRIAN, POGG. Ann. 151, pag. 378. 1874. Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure und Salzsäure (erstere in 9, letztere in 7 Verdünnungen) und besonders ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

1) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann., Ergzbd. 8, pag. 1. 1876.

2) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 24, pag. 51. 1885.

3) HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 566.

4) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 159, pag. 272. 1871.

5) s. die Zusammenstellung in WIEDEMANN, Elektr. I, pag. 573 flg.

- 3) F. KOHLRAUSCH u. GROTRIAN, POGG. Ann. 154, pag. 1. 1875. Leitungsvermögen der Chloride von Na, K,  $\text{NH}_4$ , Ca, Mg, Ba, Sr in 35 Lösungen, sowie der Salpetersäure in 7 Lösungen. Hier wurde zum ersten Mal die Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen in einen Zusammenhang mit der Molekülzahl gebracht.
- 4) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 159, pag. 233. 1876. Leitungsfähigkeit von Säuren (nämlich  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure) in wässrigen Lösungen.  
Maxima und Minima im Leitungsvermögen.
- 5) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 145. 1879. Die ausführlichste und theilweise abschliessende Arbeit. Leitungsvermögen von Hydroxyden und Salzen der leichten Metalle und von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ .
- 6) LONG, WIED. Ann. 11, pag. 37. 1880. ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuN}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrN}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_6$ .)
- 7) R. LENZ, Mém. de l'Acad. de St. Petersburg (5) 26, No. 3, pag. 1. 1878; POGG. Ann. 160, pag. 425. 1877. Sehr verdünnte Lösungen.
- 8) TOLLINGER, WIED. Ann. 1, pag. 510. 1877. Andere Methode zum Vergleich mit KOHLRAUSCH's Resultaten.
- 9) BERGGREN, WIED. Ann. 1, pag. 499. 1877. Einige auch von KOHLRAUSCH untersuchte Salze.
- 10) SVENSON, Beibl. 2; pag. 46. 1878. Alaune.
- 11) C. FREUND, WIED. Ann. 7, pag. 44. 1879. Uebereinstimmung mit F. KOHLRAUSCH.
- 12) W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 69. 1882. Rauchende Schwefelsäure.
- 13) GUIGLELMO, Beibl. 6, pag. 803. 1882. Lösungen von KOH in Alkohol.
- 14) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 177. 1882. Cd- und Hg-Salze.
- 15) LENZ, Mém. de St. Petersburg (7) 30, pag. 1882. Verdünnte Lösungen in Alkohol, Wasser und Aether.
- 16) BOUTY, Ann. chim. phys. (6) 3, pag. 433. Sehr verdünnte Lösungen.
- 17) PFEIFFER, WIED. Ann. 23, pag. 625. 1884. Kohlensaures Wasser.
- 18) ARRHENIUS, Bihang Svenska Vet.-Ak. Handlingar 8, No. 13. 1884.
- 19) OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 226; 31, pag. 119. 1884. Messungen an organischen und unorganischen Säuren.
- 20) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 161. 1885. Uebergang zu sehr grossen Verdünnungen.
- 21) PFEIFFER, WIED. Ann. 25, pag. 232; 26, pag. 31 u. 226. 1884. Mischungen von Wasser und Alkohol, absoluter Alkohol, Mischungen von Alkohol und Aether.
- 22) FINK, WIED. Ann. 26, pag. 481. 1885. Einfluss des Druckes auf das Leitungsvermögen der Lösungen von NaCl, HCl,  $\text{ZnSO}_4$ . Der höhere Druck steigert meistens das Leitungsvermögen.
- 23) HEIM, WIED. Ann. 27, pag. 643. 1886. Uebersättigte Lösungen von  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Die Uebersättigung bringt keinen Sprung im Leitungsvermögen hervor.
- 24) KLEIN, WIED. Ann. 27, pag. 151. 1886. Doppelsalze.
- 25) ARRHENIUS, WIED. Ann. 30, pag. 51. 1887. Mischungen von Säurelösungen.
- 26) BOCK, WIED. Ann. 30, pag. 631. 1887. Lösungen von  $3\text{KOH} + \text{KHS}$ ,  $\text{KOH} + 3\text{KH KHS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .
- 27) HARTWICH, WIED. Ann. 33, pag. 58. 1888. Lösungen von Fettsäuren.
- 28) LÜDEKING, WIED. Ann. 37, pag. 172. 1889.
- 29) BOUTY, Compt. rend. 104, pag. 1699. 1789. 1839. 1887. Mischungen.
- 30) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. I, pag. 74. 1887. Prüfung des KOHLRAUSCH'schen Gesetzes.
- 31) WALDEN, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 529; II, pag. 49. 1888. Bestimmung der Molekulargrösse aus der elektrischen Leitungsfähigkeit.
- 32) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 561. 1888. Apparate zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit.
- 33) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. II, pag. 270. 1888. Ableitung der Formel für die Verdünnung.
- 34) VAN'T HOFF u. REICHER, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 777. 1888; III, pag. 198. 1889. Prüfung der OSTWALD'schen Formel.

- 35) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 840. 1888. Beziehung zwischen Zusammensetzung der Ionen und Wanderungsgeschwindigkeit.
- 36) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 901. 1888. Bestimmung der Basicität von Säuren aus der elektrischen Leitungsfähigkeit.
- 37) LOEB u. NERNST, OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 948. 1888. Silbersalze.
- 38) OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. III, pag. 170. 1889. Ausführliche Untersuchung und Berechnung des Leitungsvermögens von über 200 Säuren.
- 39) KABLUKOFF, OSTWALD's Zeitschr. IV, pag. 429. 1889. ClH in verschiedenen Lösungsmitteln.

### 3) Historisches.

Während die ersten Beobachter eine mehr oder minder sorgfältige Untersuchung der Leitungsfähigkeit von Lösungen mehr zu dem Zweck der Constantenbestimmung vornahmen, trat bald das Bestreben hervor, den Einfluss der chemischen Constitution auf das Leitungsvermögen zu ermitteln.

Nachdem F. KOHLRAUSCH allein und mit NIPPOLDT und GROTRIAN (Literaturzusammenstellung No. 1, 2, 4) zunächst Schwefelsäure, dann auch einige andere Säuren in ihren wässerigen Lösungen untersucht hatten, wandte er sich zur Untersuchung der wässerigen Salzlösungen und erhielt bei dieser sehr ausführlichen Untersuchung (2, 5) dadurch Resultate von allgemeinerer Bedeutung, dass er die Abhängigkeit der Leitung nicht vom Procentgehalt, sondern vom Molekulargehalt der betreffenden Lösungen ins Auge fasste. Eine Ergänzung dieser Beobachtungen lieferten dann LONG (6), GROTRIAN (14), FREUND (11). Auf Grund dieser Beobachtungen sprach F. KOHLRAUSCH zuerst das Gesetz aus, dass in verdünnten Lösungen jedem elektrochemischen Element — z. B. dem H, K, Ag, NH<sub>4</sub>, Cl, J, NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> — ein ganz bestimmter Widerstand zukommt, gleichgültig aus welchem Elektrolyt der Bestandtheil abgeschieden wird. Dieses Gesetz nennt man das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Dieses Gesetz galt von vornherein nur für verdünnte Lösungen und konnte nur aus Beobachtungen an solchen bestätigt werden.

Es musste von vornherein als um so genauer richtig angesehen werden, je verdünnter die Lösung war. Während daher in den ersten Arbeiten von KOHLRAUSCH man nur bis zu Verdünnungen von etwa 2 gegangen war (d. h. 1 Grammäquivalent des Salzes auf 2 Liter Wasser), wurden darauf die Beobachtungen von BOUTY (16), LENZ (17), ARRHENIUS (18), OSTWALD (19), F. KOHLRAUSCH (20) auf sehr verdünnte Lösungen ausgedehnt. Nun ergab sich, dass in äusserst verdünnten Lösungen alle Elektrolyte ein Leitungsvermögen gleicher Ordnung besitzen, auch diejenigen, die bei stärkerer Concentration sich als sehr schlechte Leiter erweisen. Dieser Thatsache gab ARRHENIUS dadurch eine anschauliche Erklärung, dass er in consequenter Anwendung und Fortführung der CLAUDIUSschen Theorie die Elektrolyte in den Lösungen als fast vollständig dissociirt erklärte, eine Vorstellung, welche gleichzeitig auch durch andere Erscheinungen aus dem Gebiet der Wärme sich als zweckmässig oder sogar nothwendig erwies.

Daher bot nun die Untersuchung der elektrolytischen Leitungsfähigkeit ein erneutes Interesse, insofern sie direkt über die Natur der Lösungen, nämlich über den Grad der Dissociation Aufschluss zu geben versprach. Und da aus chemisch-physikalischen Betrachtungen es wahrscheinlich wurde, dass die »chemische Affinität« von Säuren und Basen ebenfalls von dem Grade der Dissociation derselben abhängt, so ergab die elektrische Leitungsfähigkeit ein Mittel an die Hand, um Affinitätsgrössen zu vergleichen. In dieser Richtung wurden die Untersuchungen namentlich von OSTWALD, ARRHENIUS und deren

Schülern geführt, wodurch sich zugleich ein ausserordentlich reichhaltiges Beobachtungsmaterial über Leitung von Lösungen ergab. Als ein Nebenprodukt dieser chemisch-physikalischen Untersuchungen ergab sich noch die Anwendbarkeit der Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit zur Bestimmung der Molekulärgrössen von Säuren und Basen, eine Untersuchung, welche wesentlich von OSTWALD und WALDEN ausgeführt wurde.

Es sollen im Folgenden die hauptsächlichsten Zahlenwerthe für das Leitungsvermögen von Lösungen und die daraus abzuleitenden Resultate allgemeinerer Art angegeben werden.

## II. Lösungen bis zu mässiger Verdünnung.

(1 Grammolekül auf 2 Liter).

### 1) Tabellen.

Aus der grossen Zahl von Beobachtungen, welche er selbst angestellt hat, und mit Benutzung der Zahlen früherer Beobachter hat F. KOHLRAUSCH das Leitungsvermögen bei  $18^\circ$ ,  $k_{18}$ , für abgerundete Molekülzahlen  $m$  berechnet und zusammengestellt. Unter der Molekülzahl ist die Zahl der elektrochemischen Moleküle in der Volumeneinheit zu verstehen. Das elektrochemische Molekül ist bei einwerthigen Verbindungen gleich dem chemischen Molekül, bei mehrwerthigen gleich dem chemischen Molekül dividirt durch die Zahl der Affinitäten, z. B.  $K - Cl$ ,  $NH_4 - NO_3$ ,  $\frac{1}{2}(Ba = Cl_2)$ ,  $\frac{1}{2}(H_2 = SO_4)$ ,  $\frac{1}{3}(H_3 \equiv PO_4)$  u. s. f. Das Gewicht eines elektrochemischen Moleküls ist also gleich dem Aequivalentgewicht der betreffenden Substanz. Zur Berechnung der Molekülzahl aus dem Salzgehalt (Procentgehalt) hat man die Zahl der Gramm-äquivalente in einem Liter Lösung zu bestimmen; die Zahl der Gramme Salz in 1 Liter Lösung durch das Aequivalentgewicht dividirt, giebt die Molekülzahl  $m$ .

Zwei Lösungen verschiedener Salze von gleicher Molekülzahl heissen elektrochemisch gleichwerthig oder äquivalent. In den folgenden Tabellen sind nun für eine Anzahl von Salzen die  $k_{18}$  für verschiedene  $m$  angegeben, nach F. KOHLRAUSCH, LONG, GROTRIAN.

$18^\circ k_{18}$  für Chloride.

( $m$  = Zahl der Grammoleküle in 1 Liter Wasser).

$m$	K Cl	NH <sub>4</sub> Cl	Na Cl	Li Cl	$\frac{1}{2}$ Ba Cl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Sr Cl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Ca Cl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Mg Cl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Mn Cl <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$\frac{1}{2}$ Zn Cl <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$\frac{1}{2}$ Cd Cl <sub>2</sub> <sup>2)</sup>
0.5	471	466	380	328	362	353	348	330	330	324	143
1	911	904	698	590	658	640	633	593	557	532	206
1.5	1328	1318	974		909	882			724	658	244
2	1728	1720	1209	990	1128	1082	1083	974	854	743	266
2.5	2112	2102	1412		1311	1250					276
3	2480	2474	1584	1264	1462	1387	1389	1193	1018	831	279
3.5	2822	2836	1728			1499					277
4		3181	1846	1432			1583	1296	1067	866	270
4.5		3491	1935								
5		3760	1991	1517			1666	1311	1020	870	247
5.5			2018								
6				1529			1644	1264		861	220
7				1473			1541	1157		837	192
8				1353			1370	1001		802	163
9				1208			1172	817			134
10				1057				616			
11				911							
12				763							

1) LONG, WIED. Ann. 11, pag. 43. 1880. — 2) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

$10^8 k_{18}$  für Bromide.

$m$	K Br	$\frac{1}{2}$ Cd Br <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$m$	K Br	$\frac{1}{2}$ Cd Br <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$m$	K Br	$\frac{1}{2}$ Cd Br <sub>2</sub> <sup>1)</sup>
0·5	497	117	2	1832	229	3·5	2977	254
1	960	168	2·5	2243	246	4	3294	252
1·5	1404	203	3	2623	253	4·5		248

$10^8 k_{18}$  für Jodide.

$m$	KJ	NH <sub>4</sub> J	NaJ	LiJ	$\frac{1}{2}$ Cd J <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$\frac{1}{4}$ (K <sub>2</sub> Cd J <sub>4</sub> )
0·5	497	499	388	350	84·9	415
1	976	973	729	648	142	758
1·5				909	188	1070
2	1894	1862	1296	1142	225	1341
2·5				1352	253	
3	2695	2647	1726		273	
3·5					286	
4	3364	3347	2026			
5	3826	3926				
6	4070					

$10^8 k_{18}$  für Cyanide.

$m$	KCN
0·5	408
1	938

$18^8 k_{18}$  für Fluoride.

$m$	KFl	$m$	KFl	$m$	KFl
0·5	367	3	1609	7	2416
1	676	4	1936	8	2422
1·5		5	2182	9	2385
2	1196	6	2338	10	2303
2·5					

$18^8 k_{18}$  für Nitrate.

$m$	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$\frac{1}{2}$ Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	$\frac{1}{2}$ Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	$\frac{1}{2}$ Cd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3)</sup>
0·5	418	442	342	314	309	363	313	293	250	297
1	754	831	615	541	546	632	540	485	392	504
1·5	1043						709	621	499	651
2	1298	1507	1019	818	890	1036	846	716	576	765
2·5	1525								634	836
3	1717	2082	1290	946	1096	1343	999	812		877
4		2561	1463	983		1577	1036	816		886
5		2929		946		1756	1003	775		839
6		3190		845		1889				755
7		3351		716		1981				
8		3419		588						
9				461						
10				355						

<sup>1)</sup> GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

<sup>2)</sup> LONG, WIED. Ann. 11, pag. 43. 1880.

<sup>3)</sup> GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

$10^8 k_{1,8}$  für Chlorate.

$m$	$\text{KClO}_3$
0.5	401

 $10^8 k_{1,8}$  für Sulfate.

$m$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{KHSO}_4$	$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{CdSO}_4$ <sup>1)</sup>
0.5	364	982	351	280	226	160	145	142	135
1	673	1736	643	482	389	272	244	240	221
1.5		2380		633					284
2		2903	1130	752	574	403	373	375	331
2.5		3263		848					368
3			1535			453	438	(451)	394
4			1856			452	449		411
5			2087			410	412		395
6			2233			(343)	360		
7							301		

 $10^8 k_{1,8}$  für Carbonate.

$m$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{KHCO}_3$	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$
0.5	363	337	247
1	669	613	423
1.5			553
2	1166		647
2.5			715
3	1552		763
3.5			794
4	1839		
5	2016		
6	2102		
7	2114		
8	2052		
9	1905		
10	1695		
11	1412		

 $10^8 k_{1,8}$  für Acetate.

$m$	$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$	$\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$
0.5	312	233
1	554	389
2	904	561
3	1119	609
4	1200	574
5	1187	495
6	1106	
7	963	
8	790	
9	600	
10	403	

 $10^8 k_{1,8}$  für Oxalate.

$m$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
0.5	373
1	688
1.5	955

 $10^8 k_{1,8}$  für Hydrate.

$m$	KOH	NaOH	LiOH	$m$	KOH	NaOH
0.5	928	817	694	7	5057	2820
1	1721	1488	1253	8	4887	2512
1.5			1719	9	4599	2196
2	3008	2447	2108	10	4229	1896
2.5			2421	11	3816	1644
3	3941	3020	2660	12		1424
3.5			2835	13		1247
4	4573	3264		14		1115
5	4950	3259		15		1016
6	5090	3086		16		946

1) GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 194. 1883.

## 2) Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass die Leitungsfähigkeiten  $k$  sich wesentlich mit der Molekülzahl ändern.

Wenn man jedoch für alle Substanzen nur die möglichst verdünnten Lösungen nimmt ( $m = 0.5$  und  $m = 1.0$ ), so wird man erwarten dürfen, einfache Beziehungen zu erhalten, da dabei die Ionen nahezu in reinem Wasser sich bewegen.

Aus den beobachteten  $k_{1.8}$  berechnet daher F. KOHLRAUSCH für die verdünntesten Lösungen das »molekulare Leitungsvermögen  $\mu$ «, d. h. das Leitungsvermögen  $k$  dividirt durch die Molekülzahl  $m$ . Diese molekularen Leitungsvermögen für verdünnte Lösungen stehen nun in einfachen Beziehungen. Wenn man nämlich die betreffenden Salze so schreibt, dass alle negativen Ionen und alle positiven Ionen je in einer Reihe stehen und für jedes Salz das ihm zugehörige  $\mu$  einführt, so erhält man folgende Tabelle für  $\mu \cdot 10^8$ .

	Cl	Br	J	NO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub>	OH	F	CN	ClO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
K	975	1036	1030	922	597	788	783	1977	777	1014	886	764
NH <sub>4</sub>	954	1029	1016	934	—	765	—	—	—	—	—	—
Na	815	813	845	958	546	634	555	1782	—	—	—	—
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500	—	—	—	—
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Ba	794	882	881	692	—	—	—	1661	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Sr	774	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Ca	750	729	734	713	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Mg	719	—	—	685	—	369	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Zn	681	692	705	—	—	336	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Cu	—	—	—	720	—	326	—	—	—	—	—	—

Die in dieser Tabelle sich oberflächlich zeigenden Gesetzmässigkeiten konnte KOHLRAUSCH dadurch zu einem Gesetz zusammenfassen, dass er die HITTORF'schen Beobachtungen über die Ueberführung der Ionen bei der Elektrolyse zu Hilfe zog. HITTORF<sup>1)</sup> hat für eine Anzahl von Elektrolyten in verschiedener Verdünnung die Ueberführungszahl  $n$  bestimmt und gezeigt, dass diese die Bedeutung habe, dass sie das Verhältniss der Geschwindigkeit  $v$  des Anions zu der Summe der Geschwindigkeiten des Anions  $v$  und Kations  $u$  ausdrücke, dass also

$$n = \frac{v}{u + v},$$

also

$$1 - n = \frac{u}{u + v}$$

und

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}$$

ist.

Wenn man nun, wie es alle Beobachtungen ergeben, zugiebt, dass die Stromleitung der Elektrolyte nur durch die Wanderung der elektrolytischen Bestandtheile der Lösung geschieht und dass der Widerstand einer Lösung sich daher aus den Bewegungshindernissen zusammensetzt, welche die beiden Ionen

<sup>1)</sup> HITTORF, POGG. Ann. 89, pag. 176; 98, pag. 1; 103, pag. 1; 106, pag. 337. Wieder abgedruckt in OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften.

sowohl an den Wassertheilchen, als an einander und an unzersetzten Molekülen der Elektrolyten finden, so muss man schliessen, dass für sehr verdünnte Lösungen die Verhältnisse insofern einfacher werden, als bei ihnen nur die Reibung der Ionen an dem Wasser in der Hauptsache in Betracht kommt. Daher muss z. B. ein Chloratom immer dieselbe Reibung erfahren, ob es nun in einer sehr verdünnten KCl- oder HCl-Lösung sich fortbewegt, d. h. jedem elektrochemischen Molekül (jedem Ion) muss in verdünnter, wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgiltig aus welchem Elektrolyten der Bestandtheil abgeschieden ist. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein- für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder verdünnten Lösung berechnen lassen.

Aus dieser Annahme entwickelt nun KOHLRAUSGH folgende Beziehungen.

Es sei ein Elektrolyt in verdünnter Lösung, mit der Molekülzahl  $m$ , in einem cylindrischen Gefäss von der Länge  $l$  und dem Querschnitt  $1$ . Nach der Längsrichtung wirke die elektromotorische Kraft  $1$ . Durch diese Kraft mögen die Ionen fortgeschoben werden und zwar das Kation mit der Geschwindigkeit  $U$ , das Anion mit der Geschwindigkeit  $V$  in entgegengesetzter Richtung. Jedes Ion möge die Elektrizitätsmenge  $\pm \epsilon$  enthalten. Nach dem FARADAY'schen Gesetz der Elektrolyse ist  $\epsilon$  eine absolute Grösse, für Ionen aller Art dieselbe. Die Stromstärke ist dann einerseits gleich  $\epsilon(U+V) m$ , andererseits aber gleich der Leitungsfähigkeit  $k$ , da nach dem OHM'schen Gesetz  $i = \frac{kEq}{l}$  ist und für  $E = l = q = 1$  sich  $i = k$  ergibt.

Wird nun  $\epsilon U = u$ ,  $\epsilon V = v$  gesetzt, so ist

$$\frac{k}{m} = \mu = u + v.$$

Das molekulare Leitungsvermögen einer verdünnten Lösung ist also gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Ionen.

Das molekulare Leitungsvermögen ist also eine additive Grösse, es stellt sich als Summe zweier Grössen dar, von denen die eine sich nur auf das Kation, die andere nur auf das Anion bezieht.

Man kann  $u$  resp.  $v$  als das molekulare Leitungsvermögen des Kations resp. Anions in verdünnter Lösung bezeichnen.

Aus den beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} u + v &= \mu, \\ \frac{v}{u + v} &= n \end{aligned}$$

kann man nun  $u$  und  $v$  selbst berechnen, wenn  $\mu$  und  $n$  bekannt sind und ein Prüfstein für das oben ausgesprochene Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen ist es, wenn sich aus den  $\mu$  und  $n$  der verschiedensten Elektrolyten für dieselben Ionen dieselben Werthe von  $u$  und  $v$  ergeben.

Diese Probe zeigt sich nun in der That vorzüglich erfüllt

- 1) bei den Elektrolyten aus 2 einwerthigen Bestandtheilen,
- 2) bei zweiwerthigen Metallen mit einbasischen Säuren,
- 3) bei den Aetzalkalien.

Es ergeben sich folgende Werthe von  $u$  und  $v$  berechnet aus den Lösungen mit  $m = 0.5$  und  $m = 1.0$ .

$u \cdot 10^7 =$	48	47	31	21	40	278	29	28	26	23	20	29
	K	NH <sub>4</sub>	Na	Li	Ag	H	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cu
$v \cdot 10^7 =$	49	53	53	50	30	46	40	23	141			
	Cl	Br	J	CN	F	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	OH			

Aus diesen Werthen von  $u$  und  $v$  lassen sich die  $\mu$  und  $n$  für alle zu den angeführten 3 Gruppen gehörenden Körper berechnen.

Dagegen gaben die

4) Salze aus einwerthigen Metallen mit zweibasischen Säuren (nämlich mit Schwefelsäure und Kohlensäure),

5) Salze aus zweiwerthigen Metallen mit zweibasischen Säuren (nämlich SO<sub>4</sub>-Verbindungen von Mg, Zn, Cu),

andere Resultate. Auch bei ihnen setzen sich die molekularen Leitungsvermögen aus zwei Summanden zusammen, von denen der eine nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängt, aber die Werthe für die Geschwindigkeiten der Basen sind andere, als in den 3 obigen Fällen, und ebenso die der Säure anders im 4. als im 5. Fall.

Es ergibt sich nämlich für die

Klasse IV: 
$$u \cdot 10^7 = \frac{\frac{1}{2}(\text{K})_2}{40} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2}{37} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{Na})_2}{22} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{Li})_2}{11} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{Ag})_2}{32} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{H})_2}{116}$$

und

$$v \cdot 10^7 = \frac{\frac{1}{2}(\text{SO}_4)}{40} \quad \frac{\frac{1}{2}(\text{CO}_3)}{36}$$

dagegen aus

Klasse V: 
$$u \cdot 10^7 = \frac{\frac{1}{2}\text{Mg}}{14} \quad \frac{\frac{1}{2}\text{Zn}}{12} \quad \frac{\frac{1}{2}\text{Cu}}{12}$$

und

$$v \cdot 10^7 = \frac{\frac{1}{2}\text{SO}_2}{22}$$

### 3) Leitungsvermögen bei höherer Concentration.

Aus den obigen Tabellen, welche  $k$  in Abhängigkeit vom Molekulargehalt  $m$  enthalten, zieht F. KOHLRAUSCH für wachsende  $m$  folgende Schlüsse:

1) Bei allen Elektrolyten wächst das Leitungsvermögen verzögert mit dem Molekulargehalt der Lösungen. Die Anhäufung der Theilchen beeinträchtigt also die Wirkung des einzelnen Moleküls.

2) Je besser ein Salz leitet, desto geringer scheint auch die wechselseitige Beeinträchtigung der gelösten Theilchen zu sein.

3) Eine Reihe von Elektrolyten zeigen die Erscheinung, dass bei einem bestimmten Concentrationsgrad unterhalb der Sättigung ein Maximum des Leitungsvermögens eintritt. Dieses maximale Leitungsvermögen ist in der folgenden Tabelle angegeben und durch ein  $M$  gekennzeichnet. Ausserdem sind in dieser Tabelle von denjenigen Substanzen, die ein Maximum nicht erreichen, die Leitungsfähigkeiten der gesättigten Lösungen zusammengestellt, so dass die Tabelle die bestleitenden Lösungen enthält.

Tabelle der bestleitenden Lösungen.

I. Säuren	Procent- gehalt $\rho$	Molekül- zahl $m$	$10^8 k_{18}$		Salze	Procent- gehalt $\rho$	Molekül- zahl $m$	$10^8 k_{18}$	
HNO <sub>3</sub> . . . .	29·7	5·6	7330	<i>M</i>	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . .	22·8	3·2	1700	
HCl . . . . .	18·3	5·5	7174	<i>M</i>	CaCl <sub>2</sub> . . . .	24·0	5·3	1669	<i>M</i>
HBr . . . . .	36	5·8	7170	<i>M</i>	NaNO <sub>3</sub> . . . .	40	6·2	1600	<i>M</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	30·4	7·6	6914	<i>M</i>	KNO <sub>3</sub> . . . . .	22·5	2·6	1550	
HF . . . . .	—	—	6100	<i>M?</i>	LiCl . . . . .	21·2	5·6	1533	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> . . . .	22·4	3·3	94	<i>M</i>	LiJ . . . . .	62	8·5	1500	<i>M?</i>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . .	16·6	2·8	15·2	<i>M</i>	BaCl <sub>2</sub> . . . . .	26·1	3·2	1490	
II. Aetzalkalien					MgCl <sub>2</sub> . . . . .	19·4	4·8	1312	<i>M</i>
KOH . . . . .	28·1	6·4	5095	<i>M</i>	KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . .	35·6	4·3	1203	<i>M</i>
NaOH . . . . .	15·2	4·5	3276	<i>M</i>	MgN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	28	4·7	1200	<i>M</i>
NH <sub>3</sub> OH . . . .	5·3	3·0	10·4	<i>M</i>	CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	—	—	1100	<i>M</i>
LiOH . . . . .	11	5	3000	<i>M</i>	KHCO <sub>3</sub> . . . . .	20·8	2·4	1100	
Ba(OH) <sub>2</sub> . . . .	3·1	0·37	540		CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	26·7	4·0	983	<i>M</i>
III. Salze					CuCl <sub>2</sub> . . . . .	—	—	900	
NH <sub>4</sub> J . . . . .	>50	—	>4000		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	16·8	2·7	880	
KJ . . . . .	58·5	6·0	4100		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . .	17·5	3·9	812	
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	27	5·4	3980		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10·0	1·25	806	
KBr . . . . .	38·5	4·4	3480		H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . .	7	1·6	734	
KHSO <sub>4</sub> . . . .	31	2·8	3440		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	16	3·3	640	<i>M</i>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . .	5·5	8·7	3430	<i>M</i>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> . . .	21·8	3·0	610	<i>M</i>
KCl . . . . .	25·8	4·1	3210		MgSO <sub>4</sub> . . . . .	17·3	3·4	456	<i>M</i>
NaJ . . . . .	64	8·5	2700		ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	23·7	3·8	452	<i>M</i>
KF . . . . .	33·7	7·6	2427	<i>M</i>	CuSO <sub>4</sub> . . . . .	18·1	2·7	440	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	43	8	2350	<i>M?</i>	KClO <sub>3</sub> . . . . .	6·3	0·53	432	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	34·3	6·7	2117	<i>M</i>	BaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . .	8·4	0·69	330	
AgNO <sub>3</sub> . . . . .	68	8·7	2100		K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	6·4	0·26	300	
NaCl . . . . .	26·4	5·4	2016		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . .	0·77	0·21	194	
SrCl <sub>2</sub> . . . . .	34·4	6·0	1770						

4) Manche Elektrolyte zeigen bei gleicher Molekülzahl nahezu gleiches Leitungsvermögen — durch weit auseinanderliegende Concentrationen hindurch.

Zunächst die einbasischen Säuren HCl, HBr, HJ, HNO<sub>3</sub>,

Dann die Haloïdsalze von K und NH<sub>4</sub>.

Auch die schwefelsauren Salze von K und NH<sub>4</sub>.

Ferner die Chloride von Ba, Sr, Ca.

Endlich die Sulfate von Mg, Zn, Cu.

5) In allen untersuchten Verbindungen ordnen sich die Alkalimetalle in der Reihenfolge K, NH<sub>4</sub>, Na, Li.

6) Die negativen Bestandtheile ordnen sich meistens in der Reihe

J, Br, Cu, Cl, F, NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

7) Ammoniak, sowie Essigsäure und Weinsäure zeigten ein ausserordentlich geringes Leitungsvermögen. Sie sind Leiter niederer Ordnung. (Ueber diesen Satz s. w. u.)

8) Die Cadmiumsalze zeigen besondere Eigenthümlichkeiten<sup>1)</sup>, wie auch HITTORF<sup>2)</sup> bei den Ueberführungszahlen bemerkt hatte.

<sup>1)</sup> GROTRIAN, WIED. Ann. 18, pag. 177.

<sup>2)</sup> HITTORF, POGG. Ann. 106, pag. 337.

## 4) Einfluss der Temperatur auf das Leitungsvermögen.

Die Leitungsfähigkeit aller Elektrolyte wächst erheblich mit steigender Temperatur. Die Grösse dieser Abhängigkeit des  $k$  von der Temperatur  $t$  ist von F. KOHLRAUSCH u. A. dadurch bestimmt worden, dass sie die Leitungsfähigkeit bei  $18^\circ$  und bei  $26^\circ$  maassen,  $k_{18}$  und  $k_{26}$ , und die Zunahme  $\Delta k = k_{26} - k_{18}$  durch  $k_{18}$  und durch das Temperaturintervall dividirten. Diese Zahl, bezeichnet mit  $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ , stellt also den Temperaturcoefficienten bei ca.  $22^\circ$  dar. Für diesen ergeben sich folgende Resultate:

a) Die Temperaturcoefficienten liegen alle zwischen 0.0087 und 0.072. Bei den neutralen Salzen sogar nur zwischen 0.0141 und 0.0412.

b) Bei sehr verdünnten Lösungen sind die Temperaturcoefficienten fast gleich. Sie liegen nämlich (extrapolirt für unendliche Verdünnung) bei allen Salzen zwischen 0.0211 und 0.0255.

Bei den Aetzalkalien ist der Temperaturcoefficient 0.0190.

Bei den Säuren ist er viel kleiner (bis zu 0.0014 herab).

c) Mit steigendem Salzgehalt nehmen Anfangs die Temperaturcoefficienten aller Salze mit einbasischen Säuren ab.

## 5) Beziehungen zwischen elektrolytischem Widerstand und Reibungswiderstand.

Da der elektrische Widerstand direkt als ein Reibungswiderstand angesehen werden kann, welchen die wandernden Ionen an dem Lösungsmittel und an einander erfahren, so hat man versucht, die Beziehungen zwischen elektrolytischem und Reibungswiderstand von Lösungen experimentell zu ermitteln<sup>1)</sup>. Diese Beziehungen sprechen sich, wie GROTRIAN<sup>2)</sup> fand, hauptsächlich in den Temperaturcoefficienten aus.

Die Temperaturcoefficienten der Fluidität und des galvanischen Leitungsvermögens haben bei verschiedenen Concentrationen von Lösungen denselben Verlauf und auch fast denselben Werth.

Aber F. KOHLRAUSCH zeigte noch mehr, nämlich, dass die elektrolytische Reibung mit der capillaren von gleicher Grössenordnung ist, wenn man zu molekularen Dimensionen übergeht. Nach der Definition von HAGENBACH<sup>3)</sup> für die Zähigkeit findet KOHLRAUSCH, dass wenn 1 mgr Wasser in Schichten von molekularer Dicke durch Wasser gleiten soll, mit der Geschwindigkeit  $1 \frac{mm}{sec}$ , dass dazu eine Triebkraft von etwa 1300 kgr nöthig ist.

Ebenso findet KOHLRAUSCH, dass die Kraft, welche auf 1 mgr eine Ions wirken muss, damit dasselbe mit der Geschwindigkeit  $1 \frac{mm}{sec}$  wandert, die Grösse hat

$$\frac{0.974}{10^7} \frac{1}{UA} \text{ kgr,}$$

worin  $A$  das chemische Aequivalentgewicht, und

$$U = \frac{1.08}{10^7} u \quad \text{resp.} \quad V = \frac{1.08}{10^7} v,$$

<sup>1)</sup> G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 99, pag. 230. 1856.

<sup>2)</sup> GROTRIAN, POGG. Ann. 157, pag. 130. 1876; 169, pag. 238. 1878; WIED. Ann. 8, pag. 530. 1879; 9, pag. 680. 1880.

<sup>3)</sup> HAGENBACH, POGG. Ann. 109, pag. 385. 1860; s. WINKELMANN, Handbuch I, pag. 557.

ist, wo  $u$  und  $v$  die oben ermittelten Wanderungsgeschwindigkeiten sind. So ergibt sich z. B. für Jodatome diese Kraft gleich 1300 *kgrr*, während sie für andere Ionen wächst, bis zu 60000 und mehr *kgrr*. Die Grössenordnung ist daher die gleiche.

### III. Aeusserst verdünnte Lösungen.

#### 1) Neutrale Lösungen.

Die nächste Frage war, wie sich die Leitungsfähigkeit der Lösungen bei noch viel grösseren Verdünnungen gestalte, bei Verdünnungen, welche sich dem reinen Wasser schon beträchtlich näherten. Dieser Frage traten zuerst näher LENZ<sup>1)</sup>, der Lösungen bis zum Molekulargehalt von etwa  $m = 0.01$  untersuchte, BOUTY<sup>2)</sup>, der etwa bis  $m = 0.001$  ging, ARRHENIUS<sup>3)</sup>, OSTWALD<sup>4)</sup>, VICENTINI<sup>5)</sup> und KOHLRAUSCH<sup>6)</sup> selbst, welcher Letztere bis zum Molekulargehalt  $m = 0.00001$  herabging. Indem auf die früher erwähnten Arbeiten nur verwiesen werden mag, da sie entweder mit den Resultaten von KOHLRAUSCH übereinstimmen, oder soweit das nicht der Fall war, von diesem in experimenteller und theoretischer Hinsicht kritisch beleuchtet wurden, mögen zunächst die Resultate von F. KOHLRAUSCH angeführt werden. In Bezug auf die Berechnung der Beobachtungen ist zu erwähnen, dass von dem gefundenen Leitungsvermögen einer Lösung das des Wassers abgezogen wird, um das Leitungsvermögen des gelösten Körpers zu erhalten, ein Verfahren, welches von ARRHENIUS (l. c.) eingeführt und von KOHLRAUSCH experimentell als berechtigt anerkannt wurde.

Die Leitungsfähigkeiten der neutralen Lösungen wachsen bei sehr grossen Verdünnungen dem Salzgehalt fast genau proportional. Das Verhältniss der Leitungsfähigkeit  $k$  zum Molekulargehalt  $m$ , also die Grösse  $\mu = \frac{k}{m}$ , das spezifische, molekulare Leitungsvermögen nähert sich also bei jedem neutralen Salze bei grösster Verdünnung einem Grenzwerthe. Diese Grenzwerthe sind alle von derselben Ordnung, aber nicht einander gleich, nämlich

Grenzwerthe von  $\mu$  für

Substanz	$\mu \cdot 10^7$	Substanz	$\mu \cdot 10^7$	Substanz	$\mu \cdot 10^7$	Substanz	$\mu \cdot 10^7$
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ . . .	128	$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ . . .	115	$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$ . . .	108	$\text{NaNO}_3$ . . .	98
KJ . . . . .	122	$\text{KClO}_3$ . . . .	115	$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$ . . .	108	$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$ . . .	97
KCl . . . . .	122	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .	112	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ . . .	106	LiCl . . . . .	96
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	121	$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$ . . .	110	$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$ . . . .	104	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . . .	94
$\text{KNO}_3$ . . . .	121	$\text{AgNO}_3$ . . . .	109	NaCl . . . . .	103		

#### 2) Saure und alkalische Lösungen.

Ganz anders verhalten sich nach den direkten Beobachtungen die nicht neutral, sondern sauer und alkalisch reagirenden Lösungen. Von diesen sind von KOHLRAUSCH untersucht

$\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ .

Es mögen zum Vergleich die Zahlenwerthe für 2 neutrale ( $\text{KCl}$  und  $\text{AgNO}_3$ ), 2 saure ( $\text{HCl}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und 2 basische ( $\text{KOH}$  und  $\text{NH}_3$ ) Lösungen angegeben werden.

1) LENZ, thém. de l'Academie de St. Petersburg 17, No. 3. 1878.

2) BOUTY, Compt. rend. 98, pag. 140, 362. 1884; Ann. de chim. et de phys. (6) 3. 1884.

3) ARRHENIUS, Bihang Svenska Vet. Akademie Handl. 8, No. 13. 1884.

4) OSTWALD, Journ. pr. Chem. 30, pag. 226. 1884 u. f.

5) VICENTINI, Atti Venet. (2) 2. 1884.

6) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 26, pag. 161. 1885.

Tabelle von  $\mu \cdot 10^8 = \left(\frac{k}{m} \cdot 10^8\right)$ .

$m$	KCl	AgNO <sub>3</sub>	HCl	$\frac{1}{3}$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	KOH	NH <sub>3</sub>
1	919	635	2780	200	1718	4.4
0.5	958	728	3017	250	1841	12
0.1	1047	886	3244	430	1986	31
0.05	1083	936	3330	540	2045	43
0.03	1107	966	3369	620	2078	50
0.01	1147	1017	3416	790	2124	92
0.006	1162	1033	3438	858	<b>2141</b>	116
0.002	1185	1057	<b>3455</b>	945	2140	190
0.001	1193	1068	<b>3455</b>	968	2110	260
0.0006	1199	1069	3440	<b>977</b>	2074	330
0.0002	1209	1077	3340	920	1892	500
0.0001	1209	1078	3171	837	1689	610
0.00006	1212	1077	2968	746	1474	690
0.00002	1217	1073	2057	497	843	<b>700</b>
0.00001	1216	1080	1254	402	747	560

Man sieht, dass während  $\mu$  bei neutralen Salzen mit wachsender Verdünnung fortwährend und stetig bis zu einem Grenzwert wächst, dass bei sauren und alkalischen Lösungen im Gegentheil zuerst mit wachsender Verdünnung ein Wachsen von  $\mu$  bis zu einem Maximum, dann aber eine rapide Abnahme stattfindet. Diese höchst auffällige Erscheinung, die zuerst von ARRHENIUS und OSTWALD beobachtet wurde, ist jedoch, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit sich ergibt, sekundärer Natur. Sie folgt aus dem Umstand, dass das Wasser nicht vollständig einflusslos ist, sondern dass es Spuren von kohlen-saurem Ammoniak enthält, welches auf alkalische Lösungen als Säure, auf Säure als Basis reagiren kann.

Nimmt man dies an, so würde sich die molekulare Leitungsfähigkeit der Säuren und Aetzkalien in reinem Wasser von dem beobachteten Maximum aus weiter vergrössern. Das Maximum liegt bei allen Substanzen unterhalb der Molekülzahl  $m = 0.006$ , d. h. über der Verdünnung  $v = \frac{1000}{6} = 166\frac{2}{3}$ , bei den untersuchten Säuren sogar unterhalb  $m = 0.002$ , also über  $v = 500$ . Man kann durch graphische Extrapolation von diesem Maximum aus dann den Grenzwert finden, dem sich  $\mu$  bei unendlicher Verdünnung nähert und findet so

Grenzwerte von  $\mu \cdot 10^7$  für

	$\mu \cdot 10^7$		$\mu \cdot 10^7$
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	370	KOH . . . .	220
HCl . . . . .	350	NaOH . . . .	200
HNO <sub>3</sub> . . . . .	350	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .	140
$\frac{1}{3}$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . .	110	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .	120

Es sei schon hier aus den Beobachtungen von KOHLRAUSCH erwähnt, was sich nachher als eine allgemeine Eigenschaft der schlechten Leiter herausgestellt hat, dass Essigsäure und Ammoniak, die bei höheren Concentrationen ausserordentlich geringe Werthe der molekularen Leitungsfähigkeit haben, so dass sie dabei als Leiter niederer Ordnung angesprochen werden müssen, bei grösserer Verdünnung ein ausserordentlich rapides Anwachsen von  $\mu$  zeigen, so dass sie

bei dieser grossen Verdünnung ebenso gut und besser leiten, wie andere gut leitende Elektrolyte.

Die Schwefelsäure zeigt ein Maximum  $\mu \cdot 10^7 = 370$ , welches sehr nahe bei dem der einbasischen Säuren liegt, während sie sich bei höheren Concentrationen ganz anders verhält als diese.

### 3) Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen für diese Verdünnungen.

Das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, das für alle Verbindungen von einwerthigen Säuren schon bei grösseren Concentrationen sich als recht angenähert gültig erweist, zeigt sich bei diesen geringen Concentrationen noch viel deutlicher ausgesprochen.

Für die Molekülzahl  $m = 0.1$  berechnet KOHLRAUSCH für alle Verbindungen mit einwerthigen Säuren und für die Aetzalkalien folgende Werthe der Ionen-geschwindigkeit:

	K	NH <sub>4</sub>	Na	Li	Ag	H	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn
$u \cdot 10^7 =$	52	50	32	24	42	272	30	26	24
	Cl	J	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	OH			
$v \cdot 10^7 =$	54	55	48	42	26	143			

Diese Zahlen sind etwas grösser, als die aus höheren Concentrationen abgeleiteten.

Die Salze von zweibasischen Säuren zeigten bei höherer Concentration unter sich zwar auch, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft ist, indess galt für sie nicht dasselbe System von Beweglichkeiten. So war damals  $\mu \cdot 10^7$  für  $K = 48$  für  $\frac{1}{2}(K_2) = 40$ , und ähnliche Differenzen zeigten sich durchgehend. Diese Differenzen werden bei der Concentration 0.01 schon viel geringer und KOHLRAUSCH macht darauf aufmerksam, dass für  $m = 0.0001$  auch die Sulfate und Carbonate sich durch dasselbe System von  $u$  und  $v$  darstellen lassen würden, wie die Salze der einbasischen Säuren und die Aetzalkalien. Da jedoch die Ueberführungszahlen für diese Verdünnungen nicht bekannt sind, so sind die Zahlen für  $u$  und  $v$  problematisch.

Im Allgemeinen also zeigt sich, dass alle Anomalien, welche bei höheren Concentrationen bestehen, bei grosser Verdünnung verschwinden. Diese Anomalien bewirken, dass man bei grösserer Concentration folgende Klassen bilden muss:

I. Einwerthige, starke Säuren und ihre Salze (mit ein- und zweiwerthigen Basen. Dabei auch Hydrate).

II. Einwerthige, schwache Säuren mit ihren Salzen.

III. Zweiwerthige Säuren mit einwerthigen Basen.

IV. Zweiwerthige Säuren mit zweiwerthigen Basen.

Alle diese Unterschiede verwischen sich in hoher Verdünnung.

### 4) Starke und schwache einbasische Säuren. Beweis des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen für sie.

Dass die einbasischen starken und schwachen Säuren sich mit wachsender Verdünnung einander vollkommen nähern, so dass ihre molekularen Leitungsfähigkeiten angenähert gleich werden, hat namentlich OSTWALD durch sehr ausgedehnte<sup>1)</sup> Messungen gezeigt. Er wandte dabei ein Wasser zur Lösung an, das

<sup>1)</sup> OSTWALD, OSTW. Zeitschrift I, pag. 75. 1887. (Frühere Arbeiten im Journal f. praktische Chemie 1884—1886).

so von Säuren und Basen gereinigt war, dass die Umkehrung (der Maximalwerth), erst bei einem Molekulargehalt von  $m = \frac{1}{2000}$  bis  $m = \frac{1}{4000}$  eintrat. Zunächst untersuchte er eine Anzahl starker Säuren und ihre K-, Na- und Li-Salze und zeigte, dass erstens bei allen starken Säuren die Maximalwerthe von  $m$  nur wenig verschieden sind und dass zweitens für sie das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen erfüllt ist. Diese Messungen sind in folgenden Tabellen enthalten.

Sie beginnen mit Lösungen, welche  $\frac{1}{32}$  Aequivalent in einem Liter Lösung enthalten. Die Lösungen werden durch Halbiring immer mehr verdünnt, bis in 1 Liter Lösung  $\frac{1}{1024}$  Gramm-Aequivalent enthalten sind. In den folgenden Tabellen bedeutet  $v$  die Zahl der Liter Lösung, in welchen 1 Gramm-Aequivalent der betreffenden Substanz enthalten sind.  $\Delta$  bedeutet die Zunahme von  $\mu \cdot 10^7$  bei einer Verdünnung von  $v = 32$  bis  $v = 1024$ .

### I. Molekulare Leitungsfähigkeit $\mu \cdot 10^7$ von starken anorganischen Säuren<sup>1)</sup>.

$v$	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Salpetersäure	Chlorsäure	Ueberchlorsäure
32	367.3	366.9	366.4	363.2	355.4	361.2
64	374.8	373.9	373.5	370.7	363.8	369.5
128	382.8	382.8	381.2	377.9	371.0	378.0
256	389.6	389.9	388.3	383.0	377.0	384.8
512	396.3	397.6	395.7	388.1	381.5	391.0
1024	401.3	403.0	400.7	390.8	384.8	395.5
$\Delta$	34.0	36.1	34.3	27.6	29.4	34.3



### II. Molekulare Leitungsfähigkeit $\mu$ von starken organischen Säuren<sup>1)</sup>.

$v$	Methylschwefelsäure	Aethylschwefelsäure	Propylschwefelsäure	Isobutylschwefelsäure	Benzolsulfosäure	Nitrobenzolsulfosäure	Pikrinsäure	Naphtalinsulfosäure	Pseudocumolsulfosäure
32	345.0	340.9	333.8	328.4	326.0	326.0	317.6	318.9	319.5
64	351.4	347.6	340.7	336.6	336.9	333.6	331.5	327.4	328.0
128	357.8	353.4	347.5	343.1	344.8	341.5	341.8	334.5	335.8
256	362.8	359.3	352.1	347.9	353.3	346.7	350.5	341.5	342.5
512	365.2	363.9	356.7	352.0	357.2	352.0	356.4	347.5	348.3
1024	368.1	367.4	359.9	354.8	358.6	355.6	360.5	351.7	352.6
$\Delta$	23.1	26.5	26.1	26.4	32.6	29.6	42.9	32.8	33.1

Man sieht, dass bei diesen Verdünnungen alle diese Säuren sich gleich verhalten. Sie sind alle ihrem Maximalwerth für  $\mu$  ziemlich gleich nahe, da die  $\Delta$  bei allen angenähert dieselben Werthe haben.

In den folgenden Tabellen ist für die Natron-, Lithion- und Kalisalze obiger Säuren das molekulare Leitungsvermögen bei wachsender Verdünnung zusammengestellt. Bei jedem Salz ist unter  $d$  die Differenz seines  $\mu$  bei  $v = 1024$  gegen das  $\mu$  der freien Säure angegeben.

<sup>1)</sup> OSTWALD, OSTW. Zeitschrift I, pag. 75. 1887. OSTWALD bezeichnet die Grösse  $\mu \cdot 10^7$  als molekulare Leitungsfähigkeit, KOHLRAUSCH die Grösse  $\mu$ .

## III. Chlorwasserstoffsalze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	104·0	95·0	124·2
64	107·0	97·5	127·6
128	110·1	101·0	131·1
256	112·1	103·8	124·8
512	116·3	106·8	138·6
1024	119·5	110·1	142·3
<i>d</i>	281·8	291·2	259·0

## IV. Bromwasserstoffsalze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	105·3		125·6
64	108·3		129·4
128	111·6		133·6
256	114·7		137·1
512	117·8		140·3
1024	120·9		143·3
<i>d</i>	280·1		259·6

## V. Jodwasserstoffsalze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	103·1	95·0	125·4
64	106·5	97·8	129·3
128	110·1	101·0	132·9
256	113·4	104·0	136·1
512	117·0	107·2	139·1
1024	120·1	110·3	143·1
<i>d</i>	280·6	290·4	257·6

## VI. Salpetersaure Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	99·0	89·6	107·2
64	102·4	92·6	121·6
128	105·6	96·1	125·7
256	108·5	99·0	129·2
512	111·2	102·0	132·6
1024	113·7	105·1	135·9
<i>d</i>	277·1	285·7	254·9

## VII. Chlorsaure Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	92·7	83·7	112·5
64	95·8	86·4	116·6
128	98·6	89·1	120·0
256	101·5	91·9	123·3
512	104·1	94·2	126·8
1024	106·6	97·0	130·2
<i>d</i>	278·2	287·8	254·6

## VIII. Ueberchlors. Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	102·6	92·9	120·7
64	105·2	95·9	124·8
128	108·2	98·9	129·2
256	110·8	101·6	132·8
512	113·3	104·4	136·4
1024	116·1	107·4	139·8
<i>d</i>	279·4	288·1	255·7

## IX. Benzolsulfosaure Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	69·1	59·0	
64	71·7	61·3	
128	74·2	64·1	
256	76·5	66·6	
812	78·7	69·1	
1024	80·6	71·4	
<i>d</i>	278·0	287·2	

## X. Nitrobenzolsulfosaure Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	68·0	57·4	86·8
64	70·7	59·7	89·7
128	73·1	62·2	92·3
256	74·3	64·3	94·8
812	76·8	66·3	97·3
1024	78·8	68·5	99·2
<i>d</i>	276·8	287·1	256·4

## XI. Naphtalinsulfosaure Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	65·0	55·5	85·7
64	67·6	59·1	88·6
128	70·6	60·9	91·6
256	73·3	63·5	94·4
512	76·1	66·1	96·9
1024	78·4	68·2	99·4
<i>d</i>	273·3	283·5	252·3

## XII. Pseudocumolsulfos. Salze.

<i>v</i>	Na	Li	K
32	62·5		82·8
64	64·1		85·8
128	67·8		88·2
256	70·2		90·6
512	72·9		93·4
1024	75·2		95·7
<i>d</i>	277·4		256·9

## XIII. Natronsalze der

<i>v</i>	Methyl- schwefelsäure	Aethyl- schwefelsäure	Propyl- schwefelsäure	Isobutyl- schwefelsäure	Pikrinsäure
32	79·6	77·2	71·0	67·2	66·6
64	82·2	79·8	73·5	70·0	66·6
128	84·8	82·1	76·0	72·6	71·5
256	86·9	83·4	78·4	74·9	73·5
512	89·2	85·3	80·6	77·2	75·4
1024	91·4	87·5	83·1	79·1	77·6
<i>d</i>	276·7	279·9	276·8	275·7	282·9

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass bei allen Salzen mit derselben Basis eine constante Differenz des  $\mu$  gegen die freie Säure vorhanden ist, und dass ebenso die Salze der verschiedenen Säuren mit den drei Basen constante Unterschiede zeigen. Die Differenzen der  $\mu$  für die Säuren und ihre Natronsalze bewegen sich bei  $v = 1024$  zwischen

$$d = 273.3 \quad \text{und} \quad d = 281.8.$$

Die Differenzen der  $\mu$  für die Natron- und Lithionsalze zwischen

$$\delta = 8.6 \quad \text{und} \quad 10.3.$$

Die Differenzen zwischen den  $\mu$  für die Natron- und Kalisalze zwischen

$$\delta = 29.4 \quad \text{und} \quad \delta = 23.7.$$

Dies ist aber die nothwendige Folgerung aus dem Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Aus diesen Zahlen berechnet nun OSTWALD folgende Wanderungsgeschwindigkeiten (bei  $23.5^\circ$ ) für eine Verdünnung  $v = 32$ .

#### Geschwindigkeit der Ionen.

Cl = 62.1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OSO <sub>3</sub> = 28.9
Br = 63.5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OSO <sub>3</sub> = 25.1
J = 63.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> = 27.0
NO <sub>3</sub> = 55.1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )SO <sub>3</sub> = 24.7
ClO <sub>3</sub> = 50.4	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O = 24.5
ClO <sub>4</sub> = 58.6	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> = 23.7
CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> = 37.5	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> = 20.7.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OSO <sub>3</sub> = 35.1	

Dieselben Differenzen wie bei den starken Säuren zeigen sich nun bei denselben Verdünnungen auch zwischen den Natron-, Kali- und Lithionsalzen der schwachen Säuren, wie folgende Tabellen zeigen (bei denen die  $\Delta$  ebenfalls beigefügt sind — aus später zu erörternden Gründen). Die Zahlen beziehen sich auf die Temperatur  $23.5^\circ$ .

#### XIV. Natronsalze schwacher Säuren.

Name	$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta$ ( $\mu_{1024} - \mu_{32}$ )
Ameisensaures Na . . . . .	85.8	89.0	92.0	94.7	96.9	98.9	14.1	
Essigsäures Na . . . . .	73.6	76.4	79.0	81.2	83.3	84.9	11.3	
Propionsäures Na . . . . .	69.4	71.9	74.5	76.5	78.8	80.4	11.0	
Buttersäures Na . . . . .	66.2	68.9	71.3	73.3	74.9	76.3	10.1	
Isobuttersäures Na . . . . .	66.0	68.9	71.6	74.3	76.6	79.0	13.0	
Valeriansäures Na . . . . .	64.5	67.2	69.7	72.1	74.1	75.8	11.3	
Trichloressigsäures Na . . . . .	70.0	72.6	74.8	76.8	78.7	80.7	10.7	
Milchsäures Na . . . . .	69.4	71.9	74.6	77.1	79.2	81.1	11.7	
Methylglycolsäures Na . . . . .	70.0	72.8	75.5	77.5	79.6	81.6	11.6	
Aethylglycolsäures Na . . . . .	67.2	69.9	72.9	75.0	77.1	78.6	11.4	
Aethylmilchsäures Na . . . . .	64.2	66.9	69.4	71.4	73.5	75.1	10.9	
Oxyisobuttersäures Na . . . . .	67.7	70.4	73.0	75.4	77.5	79.4	11.7	
p-Nitrozimmtsäures Na . . . . .	64.8	67.3	69.8	72.1	74.6	77.0	12.2	
m-Nitrozimmtsäures Na . . . . .	64.1	66.7	69.1	71.6	74.1	76.5	12.4	
o-Acetamidobenzoësaures Na . . . . .	62.4	64.9	67.2	69.4	71.7	74.1	11.7	
p-Succintoluidsäures Na . . . . .	59.8	61.1	63.7	65.9	67.9	69.9	10.1	

## XV. Kalisalze schwacher Säuren

Name	$\nu =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta$
Ameisensaures K . . . . .		105·8	108·8	112·3	114·7	117·3	120·1	14·3
Essigsäures K . . . . .		92·9	95·4	98·2	100·4	103·1	105·1	12·2
Propionsäures K . . . . .		89·0	92·1	94·9	97·4	100·1	103·0	14·0
Buttersäures K . . . . .		86·3	89·0	92·5	94·9	97·4	100·3	14·0
Isobuttersäures K . . . . .		86·7	89·6	92·5	94·9	97·4	100·2	13·5
Valeriansäures K . . . . .		84·7	87·4	90·6	92·6	95·2	97·4	12·7
Trichloressigsäures K . . . . .		88·5	91·7	94·3	96·8	99·5	101·9	13·4
Milchsäures K . . . . .		88·9	91·9	94·8	97·5	99·9	102·6	13·7
Aethylmilchsäures K . . . . .		84·7	87·5	90·3	92·8	95·6	97·6	12·9

## XVI. Lithionsalze schwacher Säuren.

Name	$\nu =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta$
Ameisensaures Li . . . . .		75·0	77·9	80·8	83·4	85·8	88·1	13·1
Essigsäures Li . . . . .		62·5	65·0	67·7	70·1	72·2	74·2	11·7
Propionsäures Li . . . . .		57·9	60·6	63·5	65·5	67·5	69·5	11·6
Buttersäures Li . . . . .		55·5	58·2	60·8	63·0	64·7	66·5	11·0
Isobuttersäures Li . . . . .		55·6	58·4	60·7	63·0	64·8	66·5	10·9
Valeriansäures Li . . . . .		53·6	56·3	58·6	60·8	62·8	64·6	11·0
Trichloressigsäures Li . . . . .		59·9	62·0	64·2	66·0	68·1	70·2	10·3

Die Differenzen der  $\mu$  für die Kalisalze gegen die Natronsalze der gleichen Säure sind im Mittel 20, die der Lithionsalze gegen die entsprechenden Natronsalze im Mittel 11. Es ist damit für die schwachen Säuren dasselbe nachgewiesen, was für die starken Säuren bereits bekannt war.

## 5) Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen von organischen Säuren.

Um nun aus diesen Zahlen zunächst die Maximalwerthe für die schwachen Säuren und aus diesen dann die Wanderungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Anionen zu ermitteln, zeigt OSTWALD<sup>1)</sup>, dass man den Maximalwerth von  $\mu \cdot 10^7$  für eine Säure erhalten kann, indem man zu dem Maximalwerth des Natronsalzes die Zahl 276·0 hinzufügt.

Nimmt man dann für diese Maximalwerthe das KOHLRAUSCH'sche Gesetz als streng gültig an (s. w. u.) und setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums = 44·5 (bei 25°) an, so erhält man folgende Wanderungsgeschwindigkeiten  $u$  (bei 25°) für die negativen Ionen organischer Säuren:

Anion der	Formel	$\mu$	Anion der	Formel	$\mu$
1) Ameisensäure . . . . .	CHO <sub>2</sub>	55·9	8) Acrylsäure . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	39·5
2) Essigsäure . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	43·1	9) $\alpha$ -Crotonsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	36·7
3) Propionsäure . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	39·0	10) $\beta$ -Crotonsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	36·9
4) Buttersäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35·4	11) Angelicasäure . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	34·1
5) Isobuttersäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	35·6	12) Tiglinsäure . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	34·3
6) Valeriansäure . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	33·5	13) Hydrosorbinsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	33·5
7) Capronsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	32·1	14) Tetrolsäure . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40·4

<sup>1)</sup> OSTWALD, OSTW. Zeitschr. 2, pag. 840. 1888.

Anion der	Formel	$\mu$	Anion der	Formel	$\mu$
15) Monochloressigsäure .	$C_2H_3ClO_2$	42·0	30) o-Chlorbenzoësäure .	$C_7H_4ClO_2$	35·5
16) Dichloressigsäure . .	$C_2HCl_2O_2$	40·1	31) m-Brombenzoësäure .	$C_7H_4BrO_2$	35·4
17) Trichloressigsäure .	$C_2Cl_3O_2$	37·5	32) o-Amidobenzoësäure .	$C_7H_6NO_2$	35·7
18) $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure	$C_4H_4ClO_2$	36·6	33) m-Amidobenzoësäure	$C_7H_6NO_2$	34·6
19) $\beta$ -Chlorcrotonsäure .	$C_4H_4ClO_2$	36·6	34) o-Nitrobenzoësäure .	$C_7H_4NO_4$	34·5
20) $\beta$ -Chlorisocrotonsäure	$C_4H_4ClO_2$	36·4	35) p-Nitrobenzoësäure .	$C_7H_4NO_4$	34·8
21) Glycolsäure . . . .	$C_2H_3O_3$	42·3	36) Anissäure . . . .	$C_8H_7O_3$	33·3
22) Milchsäure . . . .	$C_3H_5O_3$	37·6	37) Zimmtsäure . . . .	$C_9H_7O_2$	32·0
23) Trichlormilchsäure .	$C_3H_2Cl_3O_3$	33·1	38) Tropasäure . . . .	$C_9H_7O_2$	31·8
24) Brenzschleimsäure .	$C_5H_3O_2$	38·2	39) Phenylpropioisäure .	$C_9H_5O_2$	32·2
25) Benzoësäure . . . .	$C_7H_5O_2$	35·7	40) Mandelsäure . . . .	$C_8H_7O_3$	33·0
26) o-Toluylsäure . . . .	$C_8H_7O_2$	34·6	41) Phenylglycolsäure .	$C_8H_7O_3$	32·7
27) m-Toluylsäure . . . .	$C_8H_7O_2$	34·7	42) Succinursäure . . . .	$C_5H_7N_2O_4$	31·3
28) p-Toluylsäure . . . .	$C_8H_7O_2$	34·3	43) Phtalursäure . . . .	$C_9H_7N_2O_4$	29·3
29) $\alpha$ -Toluylsäure . . . .	$C_8H_7O_2$	34·5	44) Phtalanilsäure . . . .	$C_{14}H_{10}NO_3$	29·0

Aus diesen Zahlen zieht OSTWALD folgende Schlüsse:

- 1) Isomere Ionen wandern gleich schnell.
- 2) Mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab.
- 3) Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.
- 4) Sobald die Zahl der Atome im Anion mehr als etwa 12 beträgt, hängt die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl ab.

#### 6) Theorie von ARRHENIUS.

Alle die Erscheinungen, die bei der elektrolytischen Leitung sich zeigen und die im Vorhergehenden dargestellt worden sind, wurden von ARRHENIUS<sup>1)</sup> der Anschauung und dem Verständniss dadurch näher gebracht, dass er die CLAUSIUSsche (WILLIAMSON'sche) Theorie der elektrolytischen Leitung consequent durchführte. Nach dieser Theorie werden die Moleküle in einer Lösung nicht erst durch den Strom in ihre Ionen gespalten, sondern die Ionen befinden sich schon vor dem Durchgang des Stromes in jeder Lösung und die elektromotorische Kraft hat nur die Wirkung, die Richtung der Bewegung dieser Ionen zu beeinflussen und so sie zu veranlassen, ihre Elektrizität nach bestimmter Richtung zu transportieren. Die freien Ionen darf man sich jedoch nicht so vorstellen, dass immer dieselben Moleküle in der Lösung getheilt sind, vielmehr wird ein fortwährender Austausch von Ionen zwischen den einzelnen Molekülen stattfinden, ein fortwährendes Abspalten und eine Wiedervereinigung von solchen, jedoch so, dass in jedem Augenblick eine gewisse bestimmte Zahl von Molekülen zersetzt, also die doppelte Zahl von Ionen frei ist. Die Zahl dieser zerlegten Moleküle muss mit der Zahl der unzerlegten ein Gleichgewichtssystem bilden, so dass von selbst immer so viel Moleküle sich zerlegen, wie sich wieder bilden. Die Zahl der zersetzten Moleküle wird nun abhängen 1) von der Temperatur, 2) von der Concentration der Lösung, 3) von der Natur der das Molekül bildenden Ionen. Der wichtige Schluss, den nun ARRHENIUS aus diesen Prämissen gezogen hat, ist der,

<sup>1)</sup> ARRHENIUS, Bihang till Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar Bd. 8, No. 13 und 14. 1884.

dass zu der Elektrizitätsleitung nur die Ionen, also nur die zerlegten Moleküle beitragen. Man muss daher in einer Lösung zweierlei Arten von Molekülen annehmen: 1) inaktive, d. h. unzerlegte, 2) aktive, d. h. in ihre Ionen zerspaltene. Die Aktivität einer Lösung (vorläufig nur im Sinne der Stromleitung genommen), ist also abhängig von dem Verhältniss der wirklich vorhandenen Zahl von Ionen  $n$ , zu der Zahl von Ionen, die in der Lösung enthalten wären, wenn alle Moleküle zersetzt wären  $n + n_1$ . Das Verhältniss  $\frac{n}{n + n_1} = \alpha$  bezeichnet ARRHENIUS als den Aktivitätscoefficienten der Lösung. Je grösser der Aktivitätscoefficient ist, desto besser ist *caeteris paribus* das Leitungsvermögen pro Molekül. Wenn der Aktivitätscoefficient  $\alpha$  seinen grössten Werth 1 erreicht hat, dann sind alle Moleküle in ihre Ionen gespalten, dann erreicht die Flüssigkeit den Maximalwerth der molekularen Leitungsfähigkeit, den sie erreichen kann. Da nun experimentell gezeigt ist, dass die molekulare Leitungsfähigkeit aller neutralen Salze, und ebenso auch aller Alkalien und Säuren (soweit man sie untersuchen konnte) einen Maximalwerth erreicht, wenn man die Lösungen immer mehr verdünnt, so ergibt sich daraus:

Ein jeder Elektrolyt spaltet sich vollständig in seine Ionen, wenn die Verdünnung bis ins Unendliche fortgesetzt wird.

Der Aktivitätscoefficient eines Körpers in einer bestimmten Verdünnung ergibt sich demnach als das Verhältniss der bei dieser Verdünnung thatsächlich beobachteten, molekularen Leitungsfähigkeit zu dem Grenzwert derselben bei unendlicher Verdünnung. Der so berechnete Aktivitätscoefficient ist für Normallösungen, d. h. 1 Grammäquivalent auf 1 Liter Wasser<sup>1)</sup>

für alle Nichtleiter . . . . .	= 0·00,
für starke Basen . . . . .	= 0·80—0·92,
für schwache Basen . . . . .	= 0·00—0·04,
für starke Säuren . . . . .	= 0·60—0·96,
für schwache Säuren . . . . .	= 0·00—0·25.

Schon aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass der so definirte Aktivitätscoefficient im engen Zusammenhang mit der chemischen Affinität steht und in der That ist von ARRHENIUS eine vollständige Affinitätstheorie auf dieser Grundlage aufgerichtet worden<sup>2)</sup>.

Das Gesetz der unabhängigen Wanderungen der Ionen spricht sich nach dieser Einführung des Aktivitätscoefficienten so aus, dass

$$\mu = \alpha(u + v)$$

ist, woraus zu ersehen ist, dass man übereinstimmende Werthe  $u$  und  $v$  nur aus denjenigen Lösungen erhalten kann, für welche  $\alpha$  denselben Werth, und wahre Werthe für  $u$  und  $v$  nur aus denjenigen Lösungen erhalten kann, für welche  $\alpha = 1$  ist. Alles dies stimmt mit den oben angeführten Resultaten überein.

### 7) Verdünnungsgesetz.

Aus dieser von ARRHENIUS eingeführten Vorstellung, dass in einer Lösung unzersetzte und zersetzte Moleküle zu gleicher Zeit vorhanden sind, hat OSTWALD<sup>3)</sup> weiter folgenden Schluss gezogen. Nimmt man eine verdünnte (aber nicht unendlich verdünnte) Lösung, so muss die Menge des unzersetzten Stoffes mit der

<sup>1)</sup> ARRHENIUS, OSTWALD, Zeitschrift I, pag. 634. 1887.

<sup>2)</sup> ARRHENIUS, Bihang Svenska Akad. etc. 8, No. 14.

<sup>3)</sup> OSTWALD, OSTWALD's Zeitschrift II, pag. 276. 1888. PLANCK, WIED. Ann. 34, pag. 139. 1888.

Menge des zersetzten Stoffes in einem Gleichgewichtszustand stehen, welcher bei constanter Temperatur nur von der Verdünnung abhängt.

Es sei nun die gesammte Menge der Elektrolyten in einem Volumen  $v$  der Lösung  $= 1$ , und es sei darin der Bruchtheil  $u_1$  dissociirt, dann berechnet sich  $u_1$  als das Verhältniss der wirklichen molekularen Leitungsfähigkeit bei der Verdünnung  $v$ , nämlich  $\mu_v$ , zu dem Grenzwert der molekularen Leitungsfähigkeit  $\mu_\infty$  also ist  $u_1 = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ . Der nicht zersetzte Antheil ist nun  $u = 1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ . Aus der allgemeinen Formel für das Gleichgewicht dreier Substanzen (der Ionen und der unzersetzten Substanz) ergibt sich daraus, dass bei constanter Temperatur

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = c$$

sein muss, worin  $c$  eine Constante ist. Diese Gleichung stellt dar, wie sich  $\mu_v$  mit variirendem  $v$  ändert. Aus ihr lassen sich zunächst folgende Schlüsse ziehen.

1) Wenn  $v$  unbegrenzt wächst, so wird  $\mu_v = \mu_\infty$ , d. h. die molekulare Leitungsfähigkeit aller Elektrolyte nimmt mit steigender Verdünnung zu und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert.

2) Bei schlechtleitenden Säuren und Basen, wo  $\mu_v$  sehr klein gegen  $\mu_\infty$  ist, ist angenähert

$$\mu_v^2 = kv,$$

wo  $k$  eine Constante ist, d. h., bei schlechtleitenden Substanzen nimmt die Leitungsfähigkeit bei wachsender Verdünnung proportional der Wurzel aus der Verdünnung zu. Dieser Satz wurde schon von OSTWALD und F. KOHLRAUSCH auf Grund ihrer Versuche ausgesprochen.

3) Setzt man  $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = m$ , drückt also alle Leitungsfähigkeiten als Bruchtheile der maximalen Leitungsfähigkeit aus, so kann man die Formel schreiben

$$\frac{(1-m)v}{m^2} = c.$$

Sind also für eine Reihe von Elektrolyten diese Constanten  $c_1, c_2, c_3$  u. s. w. und sind die Verdünnungen, bei welchen diese Elektrolyte irgend eine gleiche relative Leitungsfähigkeit, z. B.  $m_1$  erhalten,  $v_1, v_2, v_3$ , so ist

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots = c_1 : c_2 : c_3 : \dots$$

d. h. vergleicht man Elektrolyte bei Verdünnungen, bei welchen sie gleiche relative Leitungsfähigkeit haben, so stehen die Verdünnungen für verschiedene solche Werthe der relativen Leitungsfähigkeit in constantem Verhältniss.

4) Die obige Formel lässt sich auch schreiben

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k.$$

Die Zahl  $k$  ist für jeden Elektrolyten eine andere, sie ist eine Grösse, welche von dem Aktivitätscoefficienten und daher der Affinität der Substanz abhängt. Denn es wird für  $m = \frac{1}{2}$ ,  $v = \frac{1}{2k}$ , also ist  $2k$  etwa diejenige Concentration, bei welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte verdünnt ist<sup>1)</sup>.

Die OSTWALD'sche Formel stellt nun thatsächlich den Gang von  $\mu_v$  bei variirendem  $v$  dar<sup>2)</sup>, selbstverständlich aber nur bei solchen Verdünnungen, dass man noch annehmen kann, dass die Reibungswiderstände der Ionen in den Lösungen ebenso gross sind, wie in reinem Wasser.

1) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. III, pag. 171. 1889.

2) OSTWALD, OSTW. Zeitschr. II, pag. 270. 1888. VAN'T HOFF u. REICHER ebenda, pag. 777.

### 8) Berechnung der chemischen Affinitätscoefficienten aus der Leitungsfähigkeit.

Die Grösse  $k$  in der obigen Formel ist nun ein Maass für die chemische Affinität der betreffenden Substanz. Ist nämlich  $A$  die Grösse dieser chemischen Affinität, d. h. die Arbeit in Kalorien, welche die Bildung eines Kilogramms Säure aus ihren Ionen zu leisten vermag, falls es sich um normale Lösungen handelt, so ist<sup>1)</sup> bei der absoluten Temperatur  $T$

$$A = 2T \log \text{nat} \frac{1}{k}.$$

Aus diesem Grunde haben die Zahlen  $k$  eine besondere Bedeutung auch für die theoretische Chemie. Aus diesem Grunde hat zunächst W. OSTWALD ein ausserordentlich grosses Material von Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit von Säuren<sup>2)</sup> beigebracht. Die Verdünnung derselben wurde zwischen den Grenzen  $v = 8$  bis  $v = 1024$  (bei andern  $v = 32$  bis  $v = 1024$ ) variirt und die Constante  $k$  aus der Formel

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k$$

berechnet. Es ist  $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ . Der Werth von  $\mu_\infty$  ist nun zwar für keine Säure direkt beobachtet, lässt sich aber wenigstens angenähert berechnen<sup>3)</sup> (s. o.). Wenn daher in der folgenden Tabelle für jede Säure  $\mu_\infty$  und  $k$  (oder besser  $100k$ ) angegeben ist, so lässt sich für jede Verdünnung  $v$  die Grösse  $\mu_v$  berechnen. Die mehr als 200 Säuren sind nach ihrem chemischen Charakter in Gruppen geordnet. Es sind alle Zahlen mit  $10^7$  zu multipliciren, um mit unseren früheren Einheiten conform zu sein.

#### I. Fettsäuren.

Name	$\mu_\infty$	$100k$
Ameisensäure . . . . .	376	0.0214
Essigsäure . . . . .	364	0.0018
Propionsäure . . . . .	359	0.00134
Buttersäure . . . . .	356	0.00149
Isobuttersäure . . . . .	356	0.00144
Valeriansäure . . . . .	354	0.00161
Capronsäure . . . . .	352	0.00145

#### II. Halogen-, Cyan- und Schwefel-derivate der Essigsäure.

Name	$\mu_\infty$	$100k$
Monochloressigsäure . . . . .	362	0.155
Dichloressigsäure . . . . .	361	5.14
Trichloressigsäure . . . . .	358	121.0
Monobromessigsäure . . . . .	322	0.138
Cyanessigsäure . . . . .	362	0.370
Rhodanessigsäure . . . . .	362	0.265
Senfölessigsäure . . . . .	360	0.000024
Thiacetsäure . . . . .	365	0.0469
Thioglycolsäure . . . . .	360	0.0225

#### III. Oxyessigsäure und ihre Abkömmlinge.

Name	$\mu_\infty$	$100k$
Glycolsäure . . . . .	363	0.0152
Methylglycolsäure . . . . .	358	0.0335
Aethylglycolsäure . . . . .	356	0.0234
Phenylglycolsäure . . . . .	353	0.0756
o-Nitrophenylglycolsäure . . . . .	351	0.158
p-Nitrophenylglycolsäure . . . . .	351	0.153
Diglycolsäure . . . . .	351	0.11
Thiodiglycolsäure . . . . .	356	0.048
Dithiodiglycolsäure . . . . .	358	0.065
Glyoxalsäure . . . . .	361	0.0474

#### IV. Abkömmlinge der Amidoessigsäure.

Name	$\mu_\infty$	$100k$
Phenylamidoessigsäure . . . . .	350	0.00390
Hippursäure . . . . .	350	0.0222
Acetursäure . . . . .	355	0.0230
Phthalamidoessigsäure . . . . .	351	0.100

<sup>1)</sup> VAN'T HOFF, OSTW. Zeitschr. III, pag. 608. 1889.

<sup>2)</sup> OSTWALD, OSTW. Zeitschr. III, pag. 170 ff. 1889.

<sup>3)</sup> OSTWALD, OSTW. Zeitschr. II, pag. 842. 1887.

## V. Abkömmlinge der Propionsäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Milchsäure . . . . .	358	0·0138
$\beta$ -Oxypropionsäure . . . . .	358	0·00311
Glycerinsäure . . . . .	357	0·0228
$\beta$ -Jodpropionsäure . . . . .	358	0·00900
Trichormilchsäure . . . . .	356	0·0465

## VI. Abkömmlinge höherer Fettsäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Trichlorbuttersäure . . . . .	352	10·0
Oxyisobuttersäure . . . . .	355	0·0106
Mononitrocapronsäure . . . . .	352	0·0123
Binetrocapronsäure . . . . .	350	0·0694
Lävulinsäure . . . . .	352	0·00255

## VII. Geometrisch isomere Säuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Crotonsäure . . . . .	357	0·00204
Isocrotonsäure . . . . .		0·00360
Tiglinsäure . . . . .	355	0·000957
Angelicasäure . . . . .		0·00501
$\alpha$ -Chlorcrotonsäure . . . . .	357	0·072
$\alpha$ -Chlorisocrotonsäure . . . . .		0·158
$\beta$ -Chlorcrotonsäure . . . . .	357	0·0144
$\beta$ -Chlorisocrotonsäure . . . . .		0·00947
Tetrolsäure . . . . .	361	0·246

## VIII. Benzoësäure und Oxybenzoësäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Benzoësäure . . . . .	356	0·00600
Salicylsäure . . . . .	357	0·102
m-Oxybenzoësäure . . . . .	357	0·00867
p-Oxybenzoësäure . . . . .	357	0·00286
Oxysalicylsäure 1:2:3 . . . . .	356	0·114
„ 1:2:5 . . . . .	356	0·108
$\alpha$ -Resorcylsäure 1:2:4 . . . . .	356	0·0515
$\beta$ - „ 1:2:6 . . . . .	356	5·0
Protocatechursäure 1:3:4 . . . . .	356	0·0033
Dioxybenzoësäure 1:3:5 . . . . .	356	0·0091
Gallussäure . . . . .	356	0·00400
Pyrogallolcarbonsäure . . . . .	356	0·055
Phoroglucincarbonsäure . . . . .	356	2·10
Paraorsellinsäure . . . . .	358	4·1

## IX. Halogen- und Cyanderivate der Benzoësäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
o-Chlorbenzoësäure . . . . .	356	0·132
m-Chlorbenzoësäure . . . . .	356	0·0155
p-Chlorbenzoësäure . . . . .	356	0·0093
o-Brombenzoësäure . . . . .	356	0·145
m-Brombenzoësäure . . . . .	356	0·0137
Monobromgallussäure . . . . .	352	0·0591
Bibromgallussäure . . . . .	352	1·21
m-Fluorbenzoësäure . . . . .	355	0·0136
m-Cyanbenzoësäure . . . . .	354	0·0199

## X. Nitrobenzoësäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
o-Nitrobenzoësäure . . . . .	355	0·616
m-Nitrobenzoësäure . . . . .	355	0·0345
p-Nitrobenzoësäure . . . . .	355	0·0396
o-Nitrosalicylsäure . . . . .	355	1·57
p-Nitrosalicylsäure . . . . .	355	0·89
Bromnitrobenzoësäure . . . . .	353	1·4

## XI. Amidobenzoësäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
o-Amidobenzoësäure . . . . .	355	0·001 (?)
p-Amidobenzoësäure . . . . .	355	0·003 (?)
m-Amidobenzoësäure . . . . .	355	0·001 (?)
o-Acetamidobenzoësäure . . . . .	350	0·0236
m-Acetamidobenzoësäure . . . . .	350	0·0085
p-Acetamidobenzoësäure . . . . .	350	0·00517

## XII. Acetylirte Oxybenzoësäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Acetsalicylsäure . . . . .	351	0·0333
p-Acetoxybenzoësäure . . . . .	351	0·00422
m- „ . . . . .	351	0·00986

## XIII. Methylirte Oxybenzoësäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 <i>k</i>
Methylsalicylsäure . . . . .	353	0·00815
Anissäure . . . . .	355	0·0032
Vanillinsäure . . . . .	354	0·00298
Isovanillinsäure . . . . .	354	0·00318
Veratrumsäure . . . . .	352	0·00361
Diäthylprotocatechursäure . . . . .	350	0·00338

## XIV. Opiansäure, Hemipiansäure und deren Abkömmlinge.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Opiansäure . . . . .	352	0·0882
Hemipiansäure . . . . .	352	0·145
$\alpha$ -Hemipinmethylestersäure . . . . .	351	0·0160
$\beta$ - „ . . . . .	351	0·130

## XV. Homologe der Benzoësäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
o-Toluylsäure . . . . .	356	0·0120
m- „ . . . . .	355	0·00514
p- „ . . . . .	355	0·00515
$\alpha$ - „ . . . . .	355	0·00556
Hydratropasäure . . . . .	352	0·00425
Hydrozimmtsäure . . . . .	352	0·00227
Cuminsäure . . . . .	350	0·0050

## XVI. Hydroxylirte Homologen der Benzoësäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Mandelsäure . . . . .	353	0·0417
Tropasäure . . . . .	352	0·00750
Phloretinsäure . . . . .	376	0·00203
Hydroparacumarsäure . . . . .	352	0·00173

## XVII. Ungesättigte Säuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Acrylsäure . . . . .	360	0·0056
Hydrosorbinsäure . . . . .	357	0·00241
Sorbinsäure . . . . .	355	0·00173
Parasorbinsäure . . . . .	355	0·00173
Methyläthylacrylsäure . . . . .	354	0·00111
s. auch No. VII.		

## XVIII. Zimmtsäure und Verwandte.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Zimmtsäure . . . . .	352	0·00355
p-Cumarsäure . . . . .	352	0·00216
o- „ . . . . .	352	0·00214
Umbellsäure . . . . .	352	0·00188
o-Bromzimmtsäure . . . . .	352	1·44
$\beta$ - „ . . . . .	352	0·093
Phenylpropionsäure . . . . .	352	0·59
$\alpha$ -Nitrophenylpropionsäure . . . . .	349	1·06

## XIX. Zweibasische Säuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Oxalsäure . . . . .	365(?)	10 (?)
Malonsäure . . . . .	358	0·158
Bernsteinsäure . . . . .	356	0·00665
Glutarsäure . . . . .	354	0·00475
Adipinsäure . . . . .	352	0·00371
Pimelinsäure . . . . .	351	0·00357
Korksäure . . . . .	351	0·00258
Sebacinsäure . . . . .	350	0·00234
Methylmalonsäure . . . . .	357	0·087
Aethylmalonsäure . . . . .	356	0·127
Dimethylmalonsäure . . . . .	356	0·077
Brenzweinsäure . . . . .	354	0·0086
Anti-Diäthylenbernsteinsäure . . . . .	351	0·0343
Para-Dimethylenbernsteinsäure . . . . .	351	0·0245

## XX. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalsäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Oxaminsäure . . . . .	352	0·80
Oxalursäure . . . . .	360	4·5
Oxanilsäure . . . . .	351	1·21
o-Chloroxanilsäure . . . . .	351	2·03
p- „ . . . . .	351	1·40
p-Oxaltoluidsäure . . . . .	350	0·88

## XXI. Abkömmlinge der Malonsäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Tortronsäure . . . . .	357	0·107
Benzalmalonsäure . . . . .	353	0·408
Malonanilsäure . . . . .	350	0·0196

## XXII. Oxybernsteinsäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Aepfelsäure . . . . .	356	0·0395
„ inactiv . . . . .	356	0·0399
Rechtswweinsäure . . . . .	356	0·097
Linkswweinsäure . . . . .	356	0·097
Traubensäure . . . . .	356	0·097

## XXIII. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Bernsteinsäure.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Succinilsäure . . . . .	350	0·00203
o-Chlorsuccinilsäure . . . . .	350	0·00208
m- „ . . . . .	350	0·00209
p- „ . . . . .	350	0·00209
o-Succintoluidsäure . . . . .	350	0·00208
p- „ . . . . .	350	0·00193
Succinursäure . . . . .	352	0·00311
Succinthonursäure . . . . .	353	0·00333

## XXIV. Phtalsäuren und ihre Abkömmlinge.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
o-Phtalsäure . . . . .	354	0·121
m- „ . . . . .	354	0·0287
Oxyterephthalsäure . . . . .	355	0·25
$\alpha$ -Nitrophthalsäure . . . . .	355	1·22
$\beta$ - „ . . . . .	355	0·60
Chlorphtalsäure . . . . .	356	2·5
Phtalaminsäure . . . . .	353	0·0166
Phtalursäure . . . . .	350	0·0290

## XXV. Malein- und Fumarsäure und Brenzcitronensäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Maleinsäure . . . . .	357	1·17
Fumarsäure . . . . .	357	0·093
Citraconsäure . . . . .	355	0·340
Mesaconsäure . . . . .	355	0·0790
Itaconsäure . . . . .	355	0·0120

## XXVI. Thiophensäuren und Verwandte.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
$\alpha$ -Thiophensäure . . . . .	359	0·0302
Brenzschleimsäure . . . . .	355	0·0707

## XXVII. Pyridincarbonsäuren und Abkömmlinge.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Picolinsäure . . . . .	357	0·0003
Nicotinsäure . . . . .	357	0·00137
Isonicotinsäure . . . . .	357	0·00109
$\alpha$ -Oxynicotinsäure . . . . .	357	0·0005
Lutidinsäure . . . . .	355	0·60
Cinchomeronsäure . . . . .	355	0·21
Isocinchomeronsäure . . . . .	355	0·43
Chinolinsäure . . . . .	355	0·30
$\beta\beta'$ -Pyridindicarbonsäure . . . . .	355	0·15
$\alpha$ -Methylpyridindicarbonsäure . . . . .	353	0·20
$\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridindicarbonsäure . . . . .	352	0·34
$\alpha\gamma$ - „ . . . . .	352	0·55
Oxycinchomeronsäure . . . . .	355	1·67
Phenyllutidindicarbonsäure . . . . .	350	0·012
Aethylester der Phenyllutidindicarbonsäure . . . . .	350	0·004

## XXVIII. Chinolicarbonsäuren und Verwandte.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Chinaldinsäure . . . . .	355	0·0012
Cinchoninsäure . . . . .	355	0·0013
Chininsäure . . . . .	351	0·0009
Dipyridylmonocarbonsäure . . . . .	350	0·002
Dipyridylmonodicarbonsäure . . . . .	350	0·032
o-Pyridinbenzoësäure . . . . .	350	0·0005
Phenylpyridindicarbonsäure . . . . .	350	0·011
$\alpha$ -Phenylpyridindicarbonsäure . . . . .	350	0·012
Papaverinsäure . . . . .	350	0·9

## XXIX. Mekonsäuregruppe.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Dehydracetsäure . . . . .	351	0·00053
Isohydracetsäure . . . . .	353	0·523
Terebinsäure . . . . .	352	0·0265

## XXX. Säuren der Camphergruppe.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
Camphersäure . . . . .	352	0·00225
Camphoronsäure . . . . .	352	0·0175
$\alpha$ -Oxycamphoronsäure . . . . .	352	0·320
$\beta$ - „ . . . . .	352	0·65
Campherkohlenensäure . . . . .	351	0·0174
Campholsäure . . . . .	353	0·00044
Oxymenthylsäure . . . . .	351	0·00210

## XXXI. Aromatische Sulfonsäuren.

Name	$\mu_{\infty}$	100 $k$
o-Amidobenzosulfonsäure . . . . .	356	0·330
m- „ . . . . .	356	0·0185
p- „ . . . . .	356	0·0581
Diamidobenzolsulfonsäure . . . . .	352	0·0050
Bromamidobenzolsulfonsäure . . . . .		
1:2:5 . . . . .	354	1·67
Dibromamidobenzolsulfonsäure . . . . .		
1:2:4:5 . . . . .	353	7·9
Bromamidobenzolsulfonsäure . . . . .		
1:3:6 . . . . .	354	0·072
Dibromamidobenzolsulfonsäure . . . . .		
1:3:4:6 . . . . .	354	2·5
Toluidinsulfonsäure . . . . .	355	0·0236
Xylidinsulfonsäure . . . . .	354	0·0440
o-Toluidinsulfonsäure . . . . .	354	0·0750
p- „ . . . . .	354	0·0777
m- „ . . . . .	354	0·0357
Diamido-p-Sulfotoluolsäure . . . . .	353	0·0047
Bromdiamido-p-Sulfotoluolsäure . . . . .	353	0·0172

### 9) Anwendung der Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit zur Untersuchung der Molekulargrösse von Salzen.

Bei allen oben (pag. 301) angeführten Messungen an Salzen einbasischer Säuren zwischen den Verdünnungen  $v = 32$  und  $v = 1024$  zeigte es sich, und darauf machte OSTWALD<sup>1)</sup> zuerst aufmerksam, dass die Zunahme  $\Delta$  des molekularen Leitungsvermögens  $\mu \cdot 10^{-7}$  zwischen diesen Verdünnungen ziemlich genau constant bleibt, dass nämlich  $\Delta$  für sie zwischen 10 und 13 Einheiten beträgt.

Dagegen ist für die zweibasischen Säuren diese Differenz bedeutend grösser, wie folgende Zahlen beweisen, bei denen  $v$  ebenfalls die Zahl der Liter Lösung angiebt, welche ein Grammäquivalent des Salzes, d. h. hier ein halbes Grammmolekül des Salzes enthalten. OSTWALD giebt auch wieder die Zahlen für  $v = 32, 64, 128, 256, 512$  und  $1024$ . Es sollen aber nur die Zahlen für  $v = 32$  und  $v = 1024$  angeführt werden.

#### Natronsalze zweibasischer Säuren.

Name	$v =$	32	1024	$\Delta$
Schwefelsaures Na . . . . .		94.7	120.1	25.4
Oxalsaures Na . . . . .		93.0	115.4	22.4
Brenzweinsaures Na . . . . .		78.0	96.9	18.9
Selensaures Na . . . . .		92.7	115.2	22.5
Unterschwefelsaures Na . . . . .		108.7	132.4	23.7
Methylen-disulfo-saures Na . . . . .		92.7	117.5	24.8
Citraconsaures Na . . . . .		77.7	96.6	18.9
Malonsaures Na . . . . .		84.4	105.0	20.6
Weinsaures Na . . . . .		79.8	102.4	22.6

Die Differenzen  $\Delta$  betragen also hier zwischen 18.9 und 25, sind also bei weitem grösser, ungefähr doppelt so gross als für die einbasischen Säuren.

Zwei dreibasische Säuren, in derselben Weise untersucht, gaben Folgendes:

#### Natronsalze dreibasischer Säuren.

Name	$v =$	32	1024	$\Delta$
Citronensaures Na . . . . .		80.5	108.2	27.7
Aconitsaures Na . . . . .		81.8	109.6	27.8

Aus diesen Gesetzmässigkeiten folgerte OSTWALD, dass man die ein- von den zwei- und dreibasischen Säuren direkt durch Untersuchung der  $\mu$  ihrer Salze unterscheiden kann.

Diese Gesetzmässigkeiten konnte OSTWALD<sup>2)</sup> später sogar noch weiter bis zu fünfbasischen Säuren verfolgen, indem er die  $\Delta$  für ihre Natronsalze bestimmte.

#### I. Einbasische Säuren.

	$v = 32$	$v = 10.4$	$\Delta$
Nicotinsaures Natron . . . . .	$\mu = 68.4$	$\mu = 78.8$	10.4

<sup>1)</sup> OSTWALD, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 105. 1887.

<sup>2)</sup> OSTWALD's Zeitschr. II, pag. 902. 1888.

## II. Zweibasische Säuren.

	$\nu = 32$	$\nu = 1024$	$\Delta$
Chinolinsaures Na . . . . .	77·2	97·1	19·8
Phenylpyridindicarbonsaures Na . . . . .	70·5	88·6	18·1

## III. Dreibasische Säuren.

	$\nu = 32$	$\nu = 1024$	$\Delta$
Pyridintricarbonsaures Na (COOH=1, 2, 3)	82·1	113·1	31·0
„ „ (COOH=1, 2, 4)	82·4	111·8	29·4
Methylpyridintricarbonsaures Na . . . . .	84·3	115·1	30·8
Pseudoaconitsaures Na . . . . .	84·3	113·9	29·6

## IV. Vierbasische Säuren.

	$\nu = 32$	$\nu = 1024$	$\Delta$
Pyridintetracarbonsaures Na . . . . .	80·8	121·2	40·4
Propargylentetracarbonsaures Na . . . . .	81·9	123·7	41·8

## V. Fünfbasische Säuren.

	$\nu = 32$	$\nu = 1024$	$\Delta$
Pyridinpentacarbonsaures Na . . . . .	77·7	127·8	50·1

In der That stehen hierbei die Zunahmen  $\Delta$  im Verhältniss von 1:2:3:4:5, entsprechen also der Basicität der Säuren, so dass man, wenigstens aus Messungen an Natronsalzen, umgekehrt aus den  $\Delta$  auf die Basicität der Säuren schliessen könnte.

Diese Untersuchungen sind von WALDEN<sup>1)</sup> fortgesetzt worden.

Er untersuchte zunächst, ob die zweisäurigen Basen sich den zweibasischen Säuren ähnlich verhalten und bestimmte zu dem Zweck die molekulare Leitfähigkeit zwischen  $\nu = 32$  und  $\nu = 1024$  für Magnesiumsalze und das zugehörige  $\Delta$ . Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Es bedeutet  $\nu$  wieder die Zahl der Liter Lösung, in welchen  $\frac{1}{2}$  Grammmolekül (1 Gramm-äquivalent) Salz sich befindet.

## Magnesiumsalze einbasischer Säuren.

Name	$\nu =$	32	1024	$\Delta$	Name	$\nu =$	32	1024	$\Delta$
Magnesiumchlorid . .	101·2	119·2	18·0		Essigsäures Mg . . .	66·9	84·2	17·3	
Magnesiumbromid . .	102·2	120·2	18·0		Propionsäures Mg . .	63·6	81·1	17·5	
Pikrinsaures Mg . . .	62·4	78·6	16·2		Buttersäures Mg . . .	61·4	78·6	17·2	
Salpetersäures Mg . .	97·8	117·5	19·7		Isobuttersäures Mg . .	61·2	77·8	16·6	
Benzolsulfosaures Mg .	66·5	81·5	15·0		Valeriansäures Mg . .	60·1	77·0	16·9	
Ameisensäures Mg . . .	80·0	97·2	17·2		Cacodylsäures Mg . .	55·5	75·6	20·1	

Für alle diese einbasischen Säuren liegt also  $\Delta$  zwischen 15·0 und 20·1.

<sup>1)</sup> WALDEN, OSTWALD's Zeitschr. I, pag. 529. 1887.

## Magnesiasalze zweibasischer Säuren.

Name	$v =$	32	1024	$\Delta$	Name	$v =$	32	1024	$\Delta$
Schwefelsaures Mg . . .		68.3	109.3	41.0	Weinsaures Mg . . .		51.4	89.7	38.3
Selensaures Mg . . .		68.1	105.4	37.3	Bernsteinsaures Mg . . .		59.4	92.7	33.3
Chromsaures Mg . . .		75.4	111.3	35.9	Fumarsaures Mg . . .		67.4	100.1	32.7
Thioschwefelsaures Mg .		88.0	126.5	38.5	Maleïnsaures Mg . . .		53.5	92.7	38.7
Magnesiumplatincyanür .		112.2	148.3	36.1	Mesaconsaures Mg . . .		63.5	93.7	30.2
Malonsaures Mg . . .		35.0	85.2	50.2	Itaconsaures Mg . . .		55.8	92.3	36.5
Aepfelsaures Mg . . .		45.0	88.2	43.2	$\alpha$ -Nitrophthalsaures Mg .		52.1	96.8	34.7

Für alle diese zweibasischen Säuren ergibt sich also wieder  $\Delta$  viel grösser, nämlich zwischen 30.2 und 50.2 — in Uebereinstimmung mit dem Resultat bei Natronsalzen. Dagegen zeigte sich diese Gesetzmässigkeit nicht mehr für mehrbasische Säuren (d. h. für deren Salze mit zweiwerthigen Metallen).

Name	$v =$	32	1024	$\Delta$
Citronensaures Mg . . . . .		20.0	31.9	11.9
Aconitsaures Mg . . . . .		38.0	61.5	23.5
Ferrocyanwasserstoffsäures Mg .		90.2	144.2	54.0

Die ersten beiden sind dreibasisch, die letzte vierbasisch. Dagegen zeigt sich bei den Kalisalzen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure das normale Verhalten, dass bei der ersten (vierbasischen)  $\Delta$  etwa 45, bei der zweiten (dreibasischen)  $\Delta$  etwa 32 ist.

	$v = 32$	$v = 1024$	$\Delta$
Ferrocyanwasserstoffsäures K . . .	108.1	152.2	44.1
Ferricyanwasserstoffsäures K . . .	121.3	153.0	31.7

Ebenso wurden von WALDEN noch zwei Salze mit dreisäurigen Basen (Aluminium und Chrom) untersucht und ergaben

	$v = 32$	$v = 1024$	$\Delta$
Aluminiumsulfat . . . . .	47.8	100.3	52.5
Chromisulfat . . . . .	63.0	119.8	56.8

Der Schluss, den schon OSTWALD für die Säuren gezogen hatte, dass, wenn  $n_1$  die Werthigkeit einer Säure ist, das  $\Delta$  seines Natronsalzes sich durch

$$\Delta = C n_1$$

ausdrücken lässt, zeigt sich also hier so erweitert, dass — mit wenigen Ausnahmen — wenn  $n_1$  die Werthigkeit der Säure und  $n_2$  die der Basis ist, dass dann

$$\Delta = C n_1 n_2$$

ist, wo  $C$  eine Constante ist, die sich im Mittel zu etwa 10.0 berechnet.

Wenn dieser Satz allgemeine Gültigkeit hat, so kann man ihn offenbar dazu benutzen, um die Werthigkeit einer Säure resp. Basis aus der Beobachtung von  $\Delta$  zu bestimmen, also die Molekulargrösse von Säuren resp. Basen aus elektrischen Untersuchungen zu ermitteln. Diese Methode ist von WALDEN in der erwähnten Arbeit und einer folgenden<sup>1)</sup> bei einer ganzen Reihe von Säuren und Basen von zweifelhafter Molekulargrösse angewendet worden, um diese Molekulargrösse zu bestimmen. Auf die rein chemischen Folgerungen dieser Untersuchung kann

<sup>1)</sup> WALDEN, OSTW. Zeitschr. II, pag. 49. 1888.

hier nicht eingegangen werden. Es sollen daher nur seine Beobachtungen über die molekularen Leitungsfähigkeiten zusammengestellt werden und zwar wieder für  $v = 32$  und  $v = 1024$ .

Tabelle aus den Untersuchungen von WALDEN.

Name	$v =$	32	1024	Name	$v =$	32	1024
Unterschwefelsaurer Baryt . . .		85·3	130·5	Jodsaures Natron . . . . .		74·2	84·4
Unterphosphorigsaurer Baryt . .		78·7	97·3	Jodsaures Kali . . . . .		94·3	105·4
Mononatriumphosphat . . . . .		69·8	80·5	Saures Kaliumjodat . . . . .		360·8	442·5
Dinatriumphosphat . . . . .		79·6	94·2	Bromsaures Kali . . . . .		107·0	118·1
Trinatriumphosphat . . . . .		97·5	114·2	Magnesiumjodat . . . . .		67·0	86·5
Natriumpyrophosphat . . . . .		74·7	110·5	Mononatriumperjodat . . . . .		87·4	97·8
Wolframsaures Natron . . . . .		89·7	108·9	Natriumperchlorat . . . . .		105·6	117·1
Molybdänsaures Natron . . . . .		94·0	113·0	Dinatriumperjodat . . . . .		72·9	104·3
Natriumpyrosulfid . . . . .		67·9	69·2	Trinatriumperjodat . . . . .		107·2	126·2
Borax . . . . .		67·8	81·3	Pentanatriumperjodat . . . . .		141·3	155·0
Metaborsaures Natron . . . . .		68·6	83·8	Kaliumchromat . . . . .		121·2	140·7
Metaarsenigsäures Natron . . . .		73·3	90·3	Kaliumbichromat . . . . .		114·4	121·5
Orthoarsenigsäures Natron . . . .		158·0	154·3	Saures Kaliumchromat . . . . .		114·5	120·9
Mononatriumarseniat . . . . .		67·6	78·6	Saures Natriumchromat . . . . .		95·0	98·8
Natriumbutyrat . . . . .		67·4	76·5	Kaliumtrichromat . . . . .		275·9	278·2
Monokaliumarseniat . . . . .		87·8	99·4	Chromsäure . . . . .		354·7	353·7
Metaarsensaures Kali . . . . .		87·8	99·4	Natriumplatincyanid . . . . .		103·4	122·0
Dinatriumarseniat . . . . .		79·0	95·9	Saures Natriumplatincyanid . . . .		453·8	490·6
Natriumpyroarseniat . . . . .		79·0	95·9	Platincyanwasserstoffsäure . . . .		353·0	380·0
Trinatriumarseniat . . . . .		94·7	118·4	Chromicyankalium . . . . .		130·5	160·8
Freie Arsensäure . . . . .		150·2	290·3	Kaliumplatinchlorid . . . . .		108·5	128·4
Fluornatrium . . . . .		87·0	97·3	Ammoniumplatinchlorid . . . . .		—	129·3
Fluorkalium . . . . .		107·3	117·9				
Saures Fluorkalium . . . . .		121·9	254·5				

#### IV. Leitungsvermögen von gemischten Lösungen.

Die Verhältnisse, welche auftreten, wenn die Lösungen zweier Elektrolyte in verschiedenem Verhältniss mit einander gemischt werden, sind zuerst in geringem Umfang von BOUCHOTTE<sup>1)</sup>, PAALZOW<sup>2)</sup>, BENDER<sup>3)</sup> und KLEIN<sup>4)</sup>, dann in grösserem Umfang experimentell<sup>5)</sup> und theoretisch<sup>6)</sup> von ARRHENIUS studirt worden. Die Uebersicht über dieses Gebiet wird wesentlich erleichtert durch Einführung der isohydrischen Lösungen, welche von ARRHENIUS (l. c.) folgendermaassen definirt werden:

Wenn zwei verschiedene Lösungen zweier verschiedener Körper mit einander vermischt werden und die Mischung die Eigenschaft hat, dass ihr spezifisches Leitungsvermögen gerade gleich dem arithmetischen Mittel aus dem spezifischen

<sup>1)</sup> BOUCHOTTE, Compt. rend. 62, pag. 955. 1864.

<sup>2)</sup> PAALZOW, POGG. Ann. 136, pag. 489. 1869.

<sup>3)</sup> BENDER, WIED. Ann. 22, pag. 297. 1884.

<sup>4)</sup> KLEIN, WIED. Ann. 27, pag. 151. 1886.

<sup>5)</sup> ARRHENIUS, WIED. Ann. 30, pag. 51. 1887.

<sup>6)</sup> ARRHENIUS, OSTW. Zeitschr. II, pag. 284. 1888.

Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen ist, dann nennt man die beiden Lösungen isohydrisch.

Dieser Begriff der isohydrischen Lösungen stimmt mit dem von BENDER (l. c.) eingeführten Begriff der correspondirenden Lösungen für nicht zu concentrirte Lösungen überein. Nach dieser Definition untersuchte ARRHENIUS zunächst für eine Reihe von Säuren, bei welcher Concentration sie paarweise isohydrisch sind. Diese Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher  $m$  die Zahl der Grammoleküle in 1 Liter Lösung bedeutet und  $k$  ( $10^8$ ) das Leitungsvermögen der betreffenden Lösung. Die in derselben Horizontalreihe stehenden Lösungen der verschiedenen Säuren sind unter einander isohydrisch.

Tabelle isohydrischer Säurelösungen.

Salzsäure		Oxalsäure		Phosphorsäure		Weinsäure		Ameisensäure		Essigsäure	
$m$	$k \cdot 10^8$	$m$	$k \cdot 10^8$	$m$	$k \cdot 10^8$	$m$	$k \cdot 10^8$	$m$	$k \cdot 10^8$	$m$	$k \cdot 10^8$
0.1737	608.9	0.513	607.3	—	—	—	—	—	—	—	—
0.04611	168.8	0.06255	139.7	0.337	225.6	—	—	—	—	—	—
0.0238	88.59	0.0331	85.07	0.0764	82.20	0.520	75.00	—	—	—	—
0.00475	17.98	0.00488	16.27	0.00702	16.11	0.026	16.41	0.1077	16.85	1.000	13.81
0.001402	5.336	0.00135	4.915	0.00163	4.926	0.00324	4.903	0.01211	5.467	0.0965	4.885
0.000349	1.524	0.000396	1.582	0.000440	1.479	0.000498	1.499	—	—	0.009175	1.476

Die Isohydrie hängt also nur von dem Molekulargehalt der Lösungen ab, nicht von den angewendeten Volumina der Einzellösungen. Isohydrische Lösungen geben also in jedem Verhältniss der Volumina gemischt eine Lösung, deren Leitungsvermögen das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Bestandtheile ist.

Sind  $N_1$  und  $N_2$  die gelösten Grammoleküle der beiden Lösungen,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  ihre molekularen Leitungsvermögen, so sind ihre wirklichen Leitungsvermögen

$$k_1 = N_1 \mu_1 \quad \text{und} \quad k_2 = N_2 \mu_2.$$

Das Leitungsvermögen der Mischung ist dann

$$k = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2.$$

Aus dieser Definition folgt:

Wenn eine Lösung  $A$  mit jeder von zwei andern Lösungen  $B$  und  $C$  isohydrisch ist, so sind auch die Lösungen  $B$  und  $C$  unter einander isohydrisch.

Diese Folgerung ist in obiger Tabelle bereits zum Ausdruck gebracht.

Ueber die weiteren Folgerungen aus dem Begriff der isohydrischen Lösungen und über die Anwendung derselben zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit jedes Gemisches muss auf die citirte Arbeit von ARRHENIUS verwiesen werden.

## B. Leitungsfähigkeit von festen und geschmolzenen Salzen.

### 1) Literatur.

Die geschmolzenen Salze sind meistens sehr gute elektrolytische Leiter der Elektrizität. Im festen Zustand, unterhalb des Schmelzpunktes, leiten die Salze ebenfalls noch merkbar die Elektrizität und manche sogar noch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch dabei ihr Widerstand schon sehr erheblich ist. Der Schmelzpunkt ist dabei bei vielen Salzen nicht einmal ein besonders ausgezeichneter Punkt, an dem etwa die Leitungsfähigkeit eine plötzliche Vergrößerung erleidet. Vielmehr nimmt schon unterhalb des Schmelzpunktes mit wachsender Temperatur die Leitungsfähigkeit mehr oder minder rapid zu. Nur

wenn die festen Salze bei gewissen Temperaturen in eine andere Modification übergehen, findet bei diesen Temperaturen eine plötzliche Aenderung der Leitungsfähigkeit statt. Dies ist z. B. der Fall bei Quecksilberjodid nach BEETZ<sup>1)</sup> bei der Temperatur 110°, bei Jodsilber nach W. KOHLRAUSCH<sup>2)</sup> bei 139°.

Das allgemeine Gesetz, welches zuerst FARADAY<sup>3)</sup> aus den Untersuchungen in diesem Gebiete erschlossen hatte, dass zur elektrolytischen Leitung der flüssige Zustand der Substanzen nothwendig sei, dass in dem Moment der Erstarrung alle Körper ihr elektrisches Leistungsvermögen verlieren, dieses Gesetz hat sich nicht als zutreffend erwiesen, indem bei den meisten Salzen auch weit unter dem Erstarrungspunkt die Leitungsfähigkeit noch eine beträchtliche, jedenfalls bequem messbare ist.

Messende Resultate über die Leitung der Salze beim Schmelzpunkt liegen zuerst von F. BRAUN<sup>4)</sup> vor. Seine Temperaturangaben sind mit einigem Recht von CARNELLEY<sup>5)</sup> beanstandet worden. BRAUN fand folgende Werthe für  $k \cdot 10^8$  (bezogen auf Hg) bei den angegebenen Schmelztemperaturen  $t$ :

PbCl <sub>2</sub> . . . . .	$k \cdot 10^8 = 25300$	$t$ (nach CARNELLEY)	498
NaNO <sub>3</sub> . . . . .	11475	„	319
AgNO <sub>3</sub> . . . . .	8688	„	218
AgNO <sub>3</sub> , eben erstarrt	4120		
JK . . . . .	< 11500	„	634
ClK . . . . .	viel > 8660	„	734
CINa . . . . .	8660	„	772
KNO <sub>3</sub> . . . . .	6500	„	339
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	3680	„	861
SrCl <sub>2</sub> . . . . .	2260	„	825
Na <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> . . . . .	2150—2260	„	814
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	2150	„	834
ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	85.9		
ZnCl <sub>2</sub> , eben erstarrt	8.68.		

Für Chlorblei, Bromblei, Jodblei fand E. WIEDEMANN<sup>6)</sup>, dass sie auch im erstarrten Zustande noch verhältnissmässig gut leiten und gab einige quantitative allerdings nicht zur Bestimmung von  $k$  ausreichende Messungen. Später fand AYRTON<sup>7)</sup> für Chlorblei dasselbe.

Die ersten Messungen mit Wechselströmen wurden von W. KOHLRAUSCH<sup>8)</sup> an Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber ausgeführt und zwar bei Temperaturen, die bis zu 600—700° gingen. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt beim Jodsilber durchaus kein ausgezeichneter Punkt für das Leistungsvermögen ist, während bei den beiden anderen Haloiden sich die Leitung in der Nähe des Schmelzpunktes zwar stetig, aber rapid ändert. Es ergab sich beim Schmelzpunkt die Leitungsfähigkeit von:

AgJ	$k \cdot 10^8 = 20400$	bei	$t = 550^\circ$ ,
AgBr	„ = 10000	„	$t = 420^\circ$ ,
AgCl	„ = 6617	„	$t = 487^\circ$ .

<sup>1)</sup> BEETZ, POGG. Ann. 154, pag. 318. 1875.

<sup>2)</sup> W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 642. 1882.

<sup>3)</sup> FARADAY, Exp. Res. No. 394. Deutsche Uebersetzung von KALISCHER I, pag. 101. 1889.

<sup>4)</sup> F. BRAUN, POGG. Ann. 154, pag. 190. 1875.

<sup>5)</sup> CARNELLEY, Journ. of Chem. Soc. 29, pag. 489. 1876; 33, pag. 273. 1878.

<sup>6)</sup> E. WIEDEMANN, POGG. Ann. 154, pag. 318. 1875.

<sup>7)</sup> AYRTON, Phil. Mag. (5) 6, pag. 132. 1878.

<sup>8)</sup> W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17, pag. 642. 1882.

Weitere Beobachtungen mit Vermeidung der Polarisation wurden von FOUSSEREAU, dann von BOUTY und POINCARÉ und von letzterem allein angestellt. FOUSSEREAU's Messungen<sup>1)</sup> ergaben, auf dieselben Einheiten berechnet, (Quecksilber = 1, Siemenseinheiten) für:

$\text{KNO}_3$	$k 10^8 = 7166 [1 + 0.0098 (t - 350)]$	(Schmp. $327^\circ$ )
$\text{NaNO}_3$	$„ = 6062 [1 + 0.0063 (t - 350)]$	( „ $298^\circ$ )
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$„ = 3063$ bei $154^\circ$ , $4514$ bei $188^\circ$	( „ $153^\circ$ )
$\text{KClO}_3$	$„ = 2257$ „ $359^\circ$	(Schmelzpunkt)
$\text{ZnCl}_2$	$„ = 2110$ „ $258^\circ$ , $3253$ bei $310^\circ$	( „ $256^\circ$ )

Diese Zahlen weichen zum Theil sehr erheblich von denen anderer Beobachter ab. Auch die mehr qualitativen Angaben, dass bei allen untersuchten Salzen der Widerstand beim Erstarren bald um das 1000fache etwa vergrössert werde, wovon nur Chlorzink eine Ausnahme mache, wurden von GRAETZ (s. u.) nicht bestätigt. Nach FOUSSEREAU leitet  $\text{NaNO}_3$  schlechter als  $\text{KNO}_3$ , während alle anderen Bestimmungen für  $\text{NaNO}_3$  ein besseres Leitungsvermögen geben. Für  $\text{ZnCl}_2$  sind die Zahlen von FOUSSEREAU erheblich grösser als die von BRAUN und GRAETZ.

BOUTY und POINCARÉ<sup>2)</sup> fanden durch sorgfältige Bestimmungen nach einer der PAALZOW'schen ähnlichen Methode für flüssiges:

$\text{KNO}_3$	$k 10^8 = 6831 [1 + 0.005 (t - 350^\circ)]$	} zwischen Schmelzpunkt und ca. $350^\circ$
$\text{NaNO}_3$	$„ = 10320 [1 + 0.00497 (t - 350^\circ)]$	

später POINCARÉ<sup>3)</sup> allein für flüssiges:

$\text{KCl}$	$k 10^8 = 18000 [1 + 0.0066 (t - 750^\circ)]$	zwischen 700 und $800^\circ$
$\text{NaCl}$	$„ = 31000 [1 + 0.0064 (t - 750^\circ)]$	„ „ „ „

Auch gemischte Lösungen sind von ihnen untersucht worden.

Ausserdem liegt noch eine Reihe von zum Theil qualitativen, zum Theil zwar numerischen, aber nicht ohne weiteres verwertbaren Bestimmungen vor. GROSS<sup>4)</sup> untersuchte eine Reihe von festen Salzen. ANDREWS<sup>5)</sup> erhitzte die Salze in einem Platintiegel, maass bei bestimmter Temperatur ihren Widerstand und liess sie erkalten, indem er dabei, ohne neue Temperaturmessungen, den Widerstand alle 15 Sekunden nach Entfernung der Flamme maass. In dieser Weise fand er, dass  $\text{KCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$  unterhalb ihres Schmelzpunktes fast sofort jedes Leitungsvermögen verlieren, während  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auch im erstarrten Zustande noch lange leitend sind. Genaueres ist wegen der Polarisation, wegen der unbekanntnen Capacität des Tiegels und wegen des unbekanntnen Abkühlungsvermögens daraus nicht zu entnehmen. Eine sehr grosse Zahl von zum Theil seltenen Salzen hat HAMPE<sup>6)</sup> im flüssigen und auch erstarrten Zustande untersucht, wobei er zwar auf möglichste Reindarstellung der Salze grosse Sorgfalt verwandte, aber in elektrischer Beziehung erstens die Polarisation nicht beseitigte und zweitens sich vollständig auf qualitative Angaben beschränkte, die sich jedoch auch durch Messungen, bei denen keine Polarisation störend auftritt, zum Theil modificiren. Von Interesse ist dabei unter anderm, dass flüssiges Beryllium-

<sup>1)</sup> FOUSSEREAU, Compt. rend. 98, pag. 1325. 1884; Ann. de chim. et phys. (6) 5, pag. 357. 1885.

<sup>2)</sup> BOUTY und POINCARÉ, Compt. rend. 107. pag. 88 u. 332. 1888; Ann. de chim. et phys. (6) 17, pag. 52. 1889.

<sup>3)</sup> POINCARÉ, Compt. rend. 109, pag. 174. 1889.

<sup>4)</sup> GROSS, Berl. Monatsber. 1877, pag. 501.

<sup>5)</sup> ANDREWS, Proc. Edinb. Soc. 13, pag. 275. 1884/85.

<sup>6)</sup> HAMPE, Chemiker-Zeit. 11, pag. 816. 1887.

chlorid nach HAMPE sehr gut leitet, während es nach NILSON und PETERSSON<sup>1)</sup> nicht leitet.

Eine Anzahl Salze wurden von GRAETZ<sup>2)</sup> untersucht, wobei sie von dem flüssigen Zustand aus allmählich zum Erstarren gebracht und ihr Widerstand sowohl im flüssigen, wie im festen Zustand gemessen wurde.

## 2) Tabellen.

In folgenden Tabellen sind die Leitungsfähigkeiten  $k$  nach den Beobachtungen von GRAETZ und für Silbersalze nach denen von KOHLRAUSCH angegeben.  $t$  bedeutet die Temperatur.

## I. Cadmiumsalze.

$t$	CdCl <sub>2</sub> Schmp. 538°	CdBr <sub>2</sub> Schmp. 585°	CdJ <sub>2</sub> Schmp. 404°	$t$	CdCl <sub>2</sub> Schmp. 538°	CdBr <sub>2</sub> Schmp. 585°	CdJ <sub>2</sub> Schmp. 404°
270	—	—	2·5	450	30	—	—
280	—	—	6	460	36	—	—
290	—	—	15	470	43	—	—
300	—	—	55	480	55	—	—
310	—	—	130	490	75	—	—
320	—	—	750	500	100	—	—
330	—	—	1475	510	330	2·8	—
340	—	—	1700	520	620	4	—
350	—	—	1850	530	980	7	—
360	—	—	1970	540	1156	12·5	—
370	7	—	2050	550	1240	25	—
380	8·5	—	2175	560	1320	50	—
390	10	—	2310	570	1390	120	—
400	13	—	2440	580	1470	235	—
410	16	—	2600	590	—	283	—
420	19	—	2780	600	—	288	—
430	22	—	3070	610	—	296	—
440	26	—	3470	620	—	302	—

## II. Zinksalze.

$t$	ZnCl <sub>2</sub> Schmp. 26°	ZnBr <sub>2</sub> Schmp. 390°	ZnJ <sub>2</sub> Schmp. 450°	$t$	ZnCl <sub>2</sub> Schmp. 26°	ZnBr <sub>2</sub> Schmp. 390°	ZnJ <sub>2</sub> Schmp. 450°
230	2	—	—	380	—	365	—
240	5	—	—	390	—	430	—
250	10	—	—	400	—	504	—
260	16	—	—	410	—	580	30
270	425	—	—	420	—	650	300
280	550	—	—	430	—	735	500
290	900	—	—	440	—	820	630
300	1450	—	—	450	—	900	1050
310	1450	—	—	460	—	1000	1140
320	—	59	—	470	—	—	1240
330	—	125	—	480	—	—	1325
340	—	160	—	490	—	—	1420
350	—	207	—	500	—	—	1500
360	—	250	—	510	—	—	1570
370	—	315	—	520	—	—	1660

<sup>1)</sup> NILSON u. PETERSSON, WIED. Ann. 4, pag. 565. 1878.

<sup>2)</sup> GRAETZ, WIED. Ann. 40, pag. 18. 1890.

## III. Kaliumnitrat (Schmp. 336°).

$t$	$k \cdot 10^8$	$t$	$k \cdot 10^8$	$t$	$k \cdot 10^8$
220	3	280	3550	340	6700
230	21	290	4000	350	7050
240	235	300	4700	360	7400
250	2500	310	4900	370	7730
260	3300	320	5800	380	8120
270	3500	330	6000		

## IV. Silbersalze.

$t$	Chlorsilber Schmp. 487°	Bromsilber Schmp. 420°	Jodsilber Schmp. 550°	$t$	Chlorsilber Schmp. 487°	Bromsilber Schmp. 420°	Jodsilber Schmp. 550°
90	—	—	0·08	300	16	120	16000
100	—	—	0·16	310	21	150	—
110	—	0·08	0·3	320	30	195	—
120	—	0·2	0·8	330	43	260	—
130	—	0·25	1·8	340	60	350	—
140	—	0·4	75	350	79	500	17250
150	—	0·7	2800	360	99	660	—
160	—	1·1	1400	370	140	900	—
170	—	1·7	11600	380	200	1300	—
180	—	2·5	11800	390	270	1800	—
190	0·4	3·4	12000	400	350	3300	18520
200	0·6	4·4	12300	410	420	6000	—
210	0·9	6·3	—	420	495	10000	—
220	1·2	9·0	—	430	590	16700	—
230	1·9	14	—	440	850	20500	—
240	2·7	20	—	450	1200	22000	19530 <sup>1)</sup>
250	3·7	26	14700	500	17250	28000	20000 <sup>1)</sup>
260	4·9	34	—	550	40000	29800	20410
270	6·3	45	—	600	41500	31200	21270
280	7·8	62	—	650	44050	—	22225
290	10	85	—	700	—	—	23820

1) (450 =  $t$ ).

## V. Bleisalze.

$t$	Pb Cl <sub>2</sub> Schmp. 520°	Pb J <sub>2</sub> Schmp. 385°	$t$	Pb Cl <sub>2</sub> Schmp. 520°	Pb J <sub>2</sub> Schmp. 385°
200	0·8	—	410	166	—
250	2·5	—	420	400	—
290	5·5	6	430	750	—
300	—	120	440	1170	—
310	—	450	450	1750	—
320	10	1000	460	3000	—
330	—	1456	470	4000	—
340	—	2100	480	5300	—
350	17	2500	490	6800	—
360	—	3000	500	11400	—
370	25	3600	510	17000	—
380	34	4000	520	22500	—
390	41	4400	530	30000	—
400	75	4602			

VI. Kupferchlorür  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (Schmp.  $440^\circ$ ).

$t$	$k \cdot 10^8$								
140	9	230	210	290	1000	350	1870	440	1960
160	16	240	250	300	1420	360	1890	450	1960
180	30	250	325	310	1590	370	1910	460	2120
200	71	260	410	320	1700	380	1925	470	2675
210	102	270	525	330	1770	400	1950	480	3225
220	153	280	700	340	1820	420	1960	490	3725

VII. Zinnchlorür  $\text{SnCl}_2$  (Schmp.  $250^\circ$ ).

$t$	$k \cdot 10^8$								
140	6	190	60	240	5500	280	8950	320	10000
150	7.5	200	360	250	6650	290	9320	330	10150
160	12.5	210	625	260	7600	300	9600	340	10270
170	22.5	220	1825	270	8370	310	9820	350	10320
180	35	230	3950						

VIII. Antimonchlorür  $\text{SbCl}_3$ .

$t$	$k \cdot 10^8$	$t$	$k \cdot 10^8$	$t$	$k \cdot 10^8$
100	7.35	140	8.78	180	10.26
110	7.82	150	9.16	190	10.58
120	8.09	160	9.51	200	10.73
130	8.42	170	10.05	210	11.28

Das letzte Salz schmilzt schon bei  $80^\circ$ , war also nur im flüssigen Zustand beobachtet worden.

Ueber die Vorstellungen, durch welche man zu einer Erklärung dieser Zahlen nach der CLAUDIUS-ARRHENIUS'schen Theorie gelangt, s. d. Abhandlung von GRAETZ (l. c.).

## 3) Einfluss des Druckes.

Ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur erlangen einige feste Salze auch durch Erhöhung des Druckes eine bedeutende Zunahme der Leitungsfähigkeit, wie GRAETZ<sup>1)</sup> gefunden hat.

So zunächst die drei Silberhaloide. Wenn z. B. Jodsilber einfach mit der Hand zusammengepresst war (Druck 0), so ergab sich sein spezifischer Widerstand ( $\text{Hg} = 1$ ) =  $4500 \cdot 10^6$ . Durch Anwendung eines Druckes von 4000 Atmosphären fiel dieser Widerstand auf  $20.1 \cdot 10^6$ . Die Leitungsfähigkeit stieg also von  $k \cdot 10^8 = 0.222$  auf  $k \cdot 10^8 = 5$ . Folgendes sind beobachtete Zahlen für  $k \cdot 10^8$ .

## Silbersalze.

Druck	Jodsilber $k \cdot 10^8$	Chlorsilber $k \cdot 10^8$	Bromsilber $k \cdot 10^8$
0	0.022	0.014	0.005
4000	4.975	2.470	1.161

## Bleisalze.

Druck	Chlorblei $k \cdot 10^8$	Bromblei $k \cdot 10^8$	Jodblei $k \cdot 10^8$
0	< 0.00077	< 0.00031	< 0.00087
4000	0.00882	0.00388	0.00680

## Salpetersaures Natron.

Druck	$k \cdot 10^8$
0	< 0.001
4000	0.011

<sup>1)</sup> GRAETZ, WIED. Ann. 29, pag. 314. 1886.

Bei dem letzten Salze war die Widerstandsabnahme ausserordentlich schwankend. Diese Versuche stehen mit den Beobachtungen von SPRING<sup>1)</sup> in Zusammenhang.

#### 4) Glas und Porzellan.

Die Leitungsfähigkeit des festen Glases bei verschiedenen Temperaturen ist von BUFF<sup>2)</sup>, BEETZ<sup>3)</sup>, PERRY<sup>4)</sup>, FOUSSEREAU<sup>5)</sup>, GRAY<sup>6)</sup> untersucht worden. Die verschiedenen Glassorten zeigen sehr verschiedenen Widerstand, der aber bei allen mit wachsender Temperatur rapid abnimmt. So ergaben sich aus den Versuchen von BEETZ folgende Werthe für  $k \cdot 10^8$ .

$t$	Weisses Glas	Grünes Glas	Bleiglas
200	0·00009	0·00030	0·00003
250	0·00087	0·00283	0·00027
300	0·00563	0·01598	0·00151
350	0·02770	0·07457	0·01128

Bei dem Durchgang eines Stromes durch Glas bildet sich nach WARBURG<sup>7)</sup> an der Anode wahrscheinlich eine schlecht leitende, aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Schicht.

Porzellan hat nach FOUSSEREAU<sup>8)</sup> einen specifischen Widerstand (für den Centimeterwürfel)

bei  $60^\circ$  751 Millionen Megohm

„  $180^\circ$  0·052 „ „

Bei höheren Temperaturen fand POINCARÉ<sup>9)</sup> die Leitungsfähigkeit für den  $cm$ -Würfel

$$c \cdot 10^6 = 0\cdot0573 t + 0\cdot0000125 t^2 - 16\cdot30.$$

woraus sich für  $600^\circ$  ergibt  $k \cdot 10^8 = 0\cdot226$ .

### C. Leitungsfähigkeit von Krystallen.

Die Krystalle sind im Allgemeinen ausgezeichnete Isolatoren der Electricität. Bildet man jedoch aus ihnen Condensatoren und hält die eine Belegung derselben auf constantem Potential, so zeigt sich im Allgemeinen, dass ein mit der zweiten Belegung verbundenes Elektrometer einen dauernd wachsenden Ausschlag giebt, ein Verhalten, welches für eine Leitung der Electricität spricht. Man kann diesen Ladungsstrom auch mit dem Galvanometer messen. Es ergiebt sich aber, dass dieser Strom nicht constant ist, sondern mit wachsender Zeit abnimmt, ein Verhalten, welches auf entstehende Polarisation, also elektrolytische Leitung deutet. Allerdings kann dieses Verhalten, das auch bei anderen festen und flüssigen Leitern beobachtet ist<sup>10)</sup>, auch auf dielektrischer Rückstandsbildung beruhen<sup>11)</sup>. Bei der letzteren Annahme ist der beobachtete Strom die Summe von

1) SPRING, Bull. de l'acad. roy. de Belg. (2) 45. 1878 bis (3) 7. 1884.

2) BUFF, LIEB. Ann. 90, pag. 257. 1854.

3) BEETZ, POGG. Ann. Jubelband, pag. 23. 1878.

4) PERRY, Proc. Roy. Soc. 23, pag. 468. 1875.

5) FOUSSEREAU, Journ. de phys. (2) 11, pag. 254. 1884.

6) GRAY, Proc. Roy. Soc. 38, pag. 199. 1883.

7) WARBURG, WIED. Ann. 21, pag. 625. 1884.

8) FOUSSEREAU, Compt. rend. 97, pag. 396. 1883.

9) POINCARÉ, Compt. rend. 109, pag. 176. 1889.

10) GAUGAIN, Ann. chim. et phys. (4) 2, pag. 264. 1860; WÜLLNER, WIED. Ann. 1, pag. 247. 1877.

11) BRAUN, WIED. Ann. 21, pag. 868. 1887 und die später zu erwähnenden Arbeiten von WARBURG und TEGETMAYER.

- 1) dem constanten Leitungsstrom,
- 2) dem allmählich abnehmenden Rückstandsstrom.

Der Grenzwert, dem sich der beobachtete Strom nähert, wenn der Rückstandsstrom verschwindet, ist dann der Leitungsstrom und aus ihm ist die Leitungsfähigkeit zu berechnen.

Bei der ersterwähnten Annahme der elektrolytischen Leitung setzt sich der beobachtete Strom zusammen aus

- 1) dem constanten Leitungsstrom,
- 2) dem allmählich zunehmenden, entgegengesetzten Polarisationsstrom.

Bei dieser Auffassung ist also die Leitungsfähigkeit der Substanz aus dem Anfangswert des Stromes zu bestimmen.

Der zweiten Auffassung huldigen WARBURG<sup>1)</sup> und CURIE<sup>2)</sup>, der ersten BRAUN (l. c.).

So berechnet BRAUN aus dem Endwert des Stromes für Steinsalz das Leitungsvermögen ( $Hg = 1$ ).

$$\parallel \text{ Würfelnormale } k = 0.752 \cdot 10^{-21}$$

$$\parallel \text{ Oktaëdernormale } k = 0.380 \cdot 10^{-21}.$$

Dazwischen liegt die Leitungsfähigkeit  $\parallel$  Granatoëdernormale. Doch schliesst BRAUN selbst aus diesen wenigen Versuchen noch nicht, dass das Steinsalz in Bezug auf elektrische Leitung anisotrop sich verhält.

Die Annahme, dass durch eine elektromotorische Gegenkraft der elektrolytischen Polarisation die starke Abnahme des beobachteten Stromes bewirkt werde, hat deswegen grosse Schwierigkeiten, weil diese Gegenkraft die Grösse von 150 Volt bei Bergkrystall (WARBURG) und mehrere 100 Volt bei anderen Krystallen (CURIE) haben müsste. Trotzdem neigt CURIE dieser Annahme zu, während WARBURG und TEGETMAYER bei Bergkrystall zwar auch eine elektrolytische Leitung annehmen, aber die Abnahme des Stromes durch Bildung einer sehr schlecht leitenden Schicht von kieselsaurem Natron erklären.

Bei dieser Sachlage ist aus den angeführten Zahlen eine Sicherheit über das Leitungsvermögen nicht zu entnehmen. Es seien daher mit allem Vorbehalt nur folgende Zahlen von WARBURG und CURIE angeführt.

Bergkrystall ist  $\perp$  zur Hauptaxe selbst bei hoher Temperatur ein ausgezeichneter Isolator ohne Spur von Leitung.  $\parallel$  Hauptaxe ist das spezifische Leitungsvermögen ( $Hg = 1$ ),

$$k \text{ zwischen } 0.5 \text{ und } 0.144 \cdot 10^{-11} \text{ bei } 224^\circ.$$

Also von ähnlicher Grösse wie Glas<sup>3)</sup>.

$$\text{Achat}^4) \quad \text{bei } 224^\circ k = 100 \cdot 10^{-11},$$

$$\text{Chalcedon}^4) \quad ,, \quad 224^\circ k = 0.2 \cdot 10^{-11}.$$

Aus seinen Untersuchungen giebt CURIE (l. c.) folgende Tabelle über die Leitungsfähigkeiten entnommen, aus den Beobachtungen der Anfangsstärke des Stromes. Die Zahlen für die Leitungsfähigkeit sind bezogen auf  $Hg = 1$  und gelten für Zimmertemperatur

<sup>1)</sup> WARBURG u. TEGETMAYER, WIED. Ann. 32, pag. 442. 1887; 35, pag. 455. 1888.

<sup>2)</sup> J. CURIE, Ann. de chim. et phys. (6) 17, pag. 385; 18, pag. 203. 1889.

<sup>3)</sup> Ueber eine auf dieser Verschiedenheit des Leitungsvermögens  $\parallel$  und  $\perp$  Hauptaxe beruhende eigenthümliche Erscheinung beim Quarz s. CURIE (l. c. 18, pag. 218).

<sup>4)</sup> WARBURG, WIED. Ann. 35, pag. 462. 1888.

	$k \cdot 10^{18}$		$k \cdot 10^{18}$
Schwefel . . .	} < 0.001	Glimmer . . . . .	0.05
Steinsalz . . .		Kalkspath $\parallel$ Axe . . .	0.04
Flussspath . . .		Kalkspath $\perp$ Axe . . .	0.20
Topas . . . . .		Alaun . . . . .	0.20
Quarz (erhitzt)		Gyps . . . . .	0.54
Quarz $\perp$ Axe . . .	0.011	Schwerspath . . . . .	0.53
Quarz $\parallel$ Axe . . .	2.6	Krystallglas . . . . .	1.18
Ebonit . . . . .	0.011	Gewöhnliches Glas . . .	4.1

Die Polarisation glaubt CURIE auf Wassergehalt der Krystalle zurückführen zu können.

#### D. Leitungsfähigkeit sehr schlecht leitender flüssiger und fester Elektrolyte.

Wie bereits oben pag. 294 angeführt, beruht die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte auf der Zahl und der Beweglichkeit der dissociirten Moleküle.

Sehr schlecht leitende Elektrolyte sind danach solche, in welchen ein ganz minimaler Bruchtheil aller Moleküle dissociirt ist. Im Grenzfall, wenn gar keine Dissociation vorhanden ist, wäre der Körper ein Nichtleiter.

Solche schlechte Leiter sind zunächst:

Reines Wasser, von dem bereits erwähnt wurde, dass es wenn es in grösster Reinheit hergestellt wird, eine Leitungsfähigkeit  $k = 25 \cdot 10^{-12}$  besitzt (bezogen auf Hg = 1).

Ferner die Wasserstoffsäuren, wenn sie wasserfrei sind<sup>1)</sup>, also HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S, H<sub>3</sub>As.

Andere unorganische Säuren, wenn sie wasserfrei sind, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, BO<sub>3</sub>, AsO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, OsO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>.

Organische Säuren im wasserfreien Zustand, z. B. Essigsäure, Benzoesäure, Phtalsäure etc.

Amine und Amide.

Organische Metallverbindungen, z. B. Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Zinkamyl u. A.

Einfache Kohlenstoffverbindungen: Cyan, Schwefelkohlenstoff, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>.

Kohlenwasserstoffe und Haloïdverbindungen der Alkoholradikale, z. B. Diäthyl, Chloräthyl u. ähnl., Mercaptan, Amylalkohol, Benzol, Phenol, Toluol, Naphtalin, Anilin und ihre Nitroverbindungen.

Fette Oele.

Alkohole, Aether: Absoluter Alkohol hat bei mittlerer Temperatur eine Leitungsfähigkeit zwischen 0.126 und 0.141  $\cdot 10^{-10}$  (Hg = 1). Der Temperaturcoëfficient soll zuerst negativ sein<sup>2)</sup>.

Allgemein nimmt das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zu.

<sup>1)</sup> BLEEKRODÉ, WIED. Ann. 3, pag. 161. 1878; 6, pag. 241. 1879; HITTORFF, WIED. Ann. 4, pag. 374. 1878.

<sup>2)</sup> PFEIFFER, WIED. Ann. 26, pag. 41. 1885; FOUSSEREAU, Compt. rend. 101, pag. 243. 1885.

Ueber eine Klassifikation dieser Elektrolyte nach ihrem Leitungsvermögen s, besonders die unten angeführten Arbeiten von BARTOLI<sup>1)</sup>.

Für einige häufig vorkommende, sehr schlechte Leiter mögen hier die spezifischen Widerstände nach KOLLER<sup>2)</sup> angeführt werden.

	spec. Wider- stand (Hg=1)		spec. Wider- stand (Hg=1)
Petroleumäther . . . . .	$2000 \cdot 10^{15}$	Tylol . . . . .	$10 \cdot 10^{15}$
Terpentinöl . . . . .	$50 \cdot 10^{15}$	Wasser . . . . .	$10 \cdot 10^8$
Ricinusöl . . . . .	$2 \cdot 10^{15}$	Alkohol . . . . .	$200 \cdot 10^8$
Leinol . . . . .	$6 \cdot 10^{15}$	Aether . . . . .	$200 \cdot 10^8$
Mandelöl . . . . .	$30 \cdot 10^{15}$	Glas (schwerschmelzb.)	$100 \cdot 10^{18}$
Olivenöl . . . . .	$100 \cdot 10^{15}$	Glas (leichtschmelzbar)	$10 \cdot 10^{18}$
Schwefelkohlenstoff . . . . .	$3 \cdot 10^{15}$	Guttapercha . . . . .	$100 \cdot 10^{18}$
Vaselinöl . . . . .	$2000 \cdot 10^{15}$	Ebonit . . . . .	} über $10^{22}$
Benzol . . . . .	$200 \cdot 10^{15}$	Hartgummi . . . . .	
Toluol . . . . .	$2 \cdot 10^{15}$	Paraffin . . . . .	

Diese Zahlen können natürlich nur ganz ungefähr die Grössenordnung der Widerstände angeben. GRAETZ.

## Die Elektricitätsleitung der Gase.

### I. Allgemeiner Ueberblick über die Erscheinungen des Elektricitäts- überganges durch Gase.

In diesem einleitenden Kapitel soll erstens eine Reihe von grundlegenden Versuchen geschildert werden. Wir wollen auf Grund derselben zweitens eine präzise Nomenclatur aufstellen. Drittens soll darin eine Anzahl von Specialuntersuchungen nähere Erörterung finden. Alle folgenden Kapitel behandeln gewisse Detailfragen aus dem vorliegenden Gebiet in grösserer Ausführlichkeit; ich habe diesen Weg eingeschlagen, um die Uebersicht zu erleichtern und aus dem ganzen Stoff die wichtigsten Punkte für sich herauszuschälen. Es war natürlich nicht zu vermeiden, dass hier oder dort auf andere Kapitel verwiesen werden muss.

Wir wollen aus Bequemlichkeitsgründen die Gasentladungen bei grösserer Dichte und in verdünnten Gasen getrennt betrachten. Wir dürfen uns jedoch nicht verhehlen, dass diese Trennung etwas Gezwungenes und Willkürliches in sich birgt. Es lässt sich nämlich zeigen, dass die Entladungen bei grösserer beziehungsweise geringerer Dichte zwar in ihren extremen Formen sehr verschieden erscheinen, dass aber stetige Uebergänge zwischen beiden Gruppen sich herstellen lassen.

1) Als Stromquellen hat man theils Elektrisirmaschine und Induktorium,

<sup>1)</sup> Literatur über sehr schlecht leitende Elektrolyte: SAID EFFENDI, Compt. rend. 68, pag. 1565. 1869. DOMALIP, Wien. Ber. 75 (2), 1877. GRUSS u. BIERMANN, Wien. Ber. (2) 77, 1878. ROUSSEAU, Compt. rend. 2, pag. 701. 1839. BROOKS, Elektrotechnische Ztschr. 2, pag. 112. 1881. AYRTON u. PERRY, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 219. 1878. BARTOLI, Atti della R. Acad. dei Lincei Rendic. 282; 1, pag. 546, 569, 572, 586. 1885; (4) 2, pag. 132. 1886. (Eine sehr grosse Menge von organischen Substanzen im festen und flüssigen Zustand).

<sup>2)</sup> KOLLER, EXNER Repertorium Bd. 26, pag. 1. 1890.